



HAL
open science

Contribution à l'analyse expérimentale du comportement thermomécanique du caoutchouc naturel

Rodica Caborgan

► **To cite this version:**

Rodica Caborgan. Contribution à l'analyse expérimentale du comportement thermomécanique du caoutchouc naturel. Matériaux et structures en mécanique [physics.class-ph]. Université Montpellier II - Sciences et Techniques du Languedoc, 2011. Français. NNT: . tel-00677252

HAL Id: tel-00677252

<https://theses.hal.science/tel-00677252>

Submitted on 7 Mar 2012

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITE MONTPELLIER 2
– Sciences et Techniques du Languedoc –

THESE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE MONTPELLIER II

Spécialité Doctorale : Mécanique et Génie Civil
Ecole Doctorale : Information, Structures et Systèmes

présentée et soutenue publiquement

par

Rodica CABORGAN

Le 16 décembre 2011

Titre :

—————
**CONTRIBUTION A L'ANALYSE EXPERIMENTALE DU COMPORTEMENT
THERMOMECHANIQUE DU CAOUTCHOUC NATUREL**
—————

JURY

Mme S. CASTAGNET
Mr J.-B. LECAM.
Mr D. DUREISSEIX
Mr A. CHRYSOCHOOS.
Mr J.M. MURACCIOLE
Mr B. WATTRISSE

Chargé de Recherche, ENSMA Poitiers, DPM2
Professeur, Université Rennes 1, LARMAUR
Professeur, INSA de Lyon, LAMCOS
Professeur, Université Montpellier 2, LMGC
Maître de Conférences, Université Montpellier 2, LMGC
Professeur, Université Montpellier 2, LMGC

Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Directeur de Thèse
Co-directeur de Thèse
Co-directeur de Thèse



Remerciements

La présente étude n'aurait pas été possible sans le bienveillant soutien de certaines personnes. Et je ne suis pas non plus capable de dire dans les mots qui conviennent, le rôle qu'elles ont pu jouer à mes côtés pour en arriver là. Cependant, je voudrais les prier d'accueillir ici tous mes sentiments de gratitude qui viennent du fond de mon cœur, en acceptant mes remerciements.

Je tiens en premier lieu à remercier André CHRYSOCHOOS, Jean-Michel MURACCIOLE, Bertrand WATTRISSE qui m'ont encadrée pendant la durée de cette thèse. Ils ont toujours su m'indiquer de bonnes directions de recherche quand il le fallait, étant toujours attentifs à mon travail et cela dans les moindres détails. Leurs disponibilités et leurs généreux secours au cours de certains de mes moments difficiles ont été d'une très grande qualité, et d'un immense réconfort. Je les remercie pour leur éternel optimisme et qui ont toujours su remonter le moral.

Je remercie aux rapporteurs de cette thèse Mme Sylvie. CASTAGNET, Mr Jean-Benoît. LECAM pour la lecture de mon manuscrit et l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail et pour leurs précieux éclaircissements sur le plan expérimental comme numérique.

Je tiens à présenter ma gratitude à Mr David DUREISSEIX pour avoir fait l'honneur de présider mon jury de thèse et ainsi que pour ses corrections et remarques de ce mémoire.

Ma reconnaissance s'adresse également à Mr. L. Sabatier, pour ses conseils et ses aides sur le plan expérimental pendant ma thèse.

Je remercie également aux membres de l'équipe Thermomécanique de Matériaux qui ont toujours pris le temps de discuter et de répondre à mes questions : Laurent Waltz , Vincent Huon, Hervé Louche, Franck Jourdan

En pensant à cette thèse je ne peux pas qu'avoir une pensée émue pour Domaine Ratovoson. Merci pour tes conseils et ton écoute. Merci pour toutes les fois que tu m'as invitée chez toi et pour les moments inoubliables passés avec toi et ta famille. Merci à Shuang Wen et Antoine Blanche avec qui nous avons partagé le bureau approximativement trois années (trop vite écoulée) et aussi des moments qui furent particulièrement agréables. Aussi, merci à Li Li et Adil Benaarbia qui n'ont pas hésités à m'apporter leur aide.

Je dois remercier l'équipe de l'Arbre et du Bois (Julien Colmars, Bertrand Marco, Cedric Montero , Shanshan Chang, Arthur Gronvold, Mohamed El Mouridi, Aida Segolpayegani, Peyvand Darabi, Aïda ,Delphine Jullien-Pierre, Bruno Clair, Olivier Arnould, Tancrede Almeras, Joseph Gril) et l'équipe expérimentation (Gille Champ, Alain Clary, Yves EL Kaïm) pour les intéressantes discussions partagées au cours des repas , dans le couloir , aussi pour vos conseils et surtout votre bonne humeur pendant ces 3 années.

Je remercie également notre secrétaire Chantal Romano pour sa gentillesse, de m'avoir toujours écoutée et conseillée.

J'aurai aimé n'omettre personnes dans cette liste de remerciements, mais cela n'est pas une chose facile, je pense aussi à tous les autres doctorants et permanents au sein du laboratoire LMGC. Merci également aux organisateurs Doctiss 2009 (Niel Aurélie, Lin Yuan, Pelassa Véronique, Portier Myriam).

Je remercie à tous mes proches, aux enseignants qui m'ont donné envie de continuer jusqu'à la fin de la thèse.

Enfin , ces dernières lignes sont dédiées à ceux qui occupent une place privilégiée dans mon cœur, qui m'ont encouragée et soutenue , je remercie mes parents (Georgeta & Dumitru Popescu), ma sœur et son mari(Tina-Nela & Iuli Mîndru) , mon frère et sa femme (Ionut & Raluca Popescu) et ma grand-mère(Maria Balauta)

Table des matières

INTRODUCTION

Chapitre 1 –Analyse bibliographique

1.1. Les polymères : “ Une matière plastique”	1-2
1.1.1. Influence de la température sur le comportement des polymères	1-2
1.1.2. Mouvements moléculaires associés	1-4
1.1.3. Réticulation et élastomères	1-6
1.2. Phénomène physique mis en jeu lors de la déformation des élastomères	1-7
1.2.1 Réponse mécanique en traction monotone	1-7
1.2.2. Interactions thermomécaniques	1-9
1.2.3. Comportement sous chargement cyclique	1-11
1.2.4. Cristallisation sous contraintes	1-13

1.3. Modélisation de comportements	1-15
1.3.1. Principaux effets mécaniques	1-15
1.3.2. Thermoélasticité linéaire	1-16
1.3.3. Elasticité caoutchoutique	1-16
1.3.3.1. <i>Approche phénoménologique (hyperélastique)</i>	1-16
1.3.3.2. <i>Approche statistique macromoléculaire</i>	1-18
1.3.4 Raffinements de l’approche phénoménologique	1-23
1.3.4.1. <i>Prise en compte de l’extensibilité limitée des chaînes</i>	1-23
1.3.4.2. <i>Prise en compte de l’inversion thermoélastique</i>	1-23
1.3.4.3. <i>Prise en compte de cristallisation</i>	1-24
1.3.4.4. <i>Liens entre approches phénoménologique et statistiques</i>	1-24
1.3.4.5. <i>Hystérésis et viscoélasticité</i>	1-24
1.4. Le matériau de l’étude : “le” caoutchouc naturel	1-25
1.4.1. De la matière brute au matériau industriel	1-25
1.4.1.1. <i>Le latex</i>	1.25
1.4.1.2. <i>La vulcanisation</i>	1-26
1.4.1.3. <i>Additifs</i>	1-27

1.4.2. Structure et propriétés chimiques	1-28
---	-------------

CHAPITRE 2 – Cadre thermomécanique

2.1. Rappels de Mécanique des Milieux Continus	2-2
---	------------

2.1.1 Cinématique d'un milieu continu	2-2
--	------------

<i>2.1.1.1. Mesure de déformations</i>	<i>2-3</i>
--	------------

<i>2.1.1.2. Vitesse de déformation</i>	<i>2-4</i>
--	------------

2.1.2. Sthénique d'un milieu continu	2.5
---	------------

2.1.3. Equation du mouvement et puissance des efforts intérieurs	2-6
---	------------

2.2. Thermodynamique des Processus Irréversibles	2-7
---	------------

2.2.1. Prise en compte des effets thermiques	2-7
---	------------

2.2.2. Système thermodynamique - axiome de l'état local – variables d'état	2-8
---	------------

2.2.3. Premier principe de la Thermodynamique	2-9
--	------------

<i>2.2.3.1. Ecriture globale</i>	<i>2-9</i>
----------------------------------	------------

<i>2.2.3.2. Ecriture locale</i>	<i>2-10</i>
---------------------------------	-------------

2.2.4. Second Principe de la Thermodynamique	2-11
2.2.4.1. <i>Ecriture globale</i>	2-11
2.2.4.2. <i>Ecriture locale</i>	2-11
2.2.5. Inégalité de Clausius Duhem – Dissipation	2-12
2.2.6. Un mot sur les équations de comportement	2-13
2.2.7. Equation de diffusion de la chaleur	2-16
2.2.8. Bilan d'énergie lors d'un cycle charge décharge	2-18

Chapitre 3 – Outils expérimentaux

3.1. Essais mécaniques	3-1
3.2. Mesures cinématiques	3-3
3.2.1. Déplacements	3-3
3.2.2. Déformations	3-6
3.3. Estimation des chaleurs mises en jeu	3-6
3.3.1. Températures	3-6
3.3.2. Vers une équation de la chaleur opérationnelle simplifiée	3- 11

3.3.3. Sources de chaleur	3-13
3.4. Recalage des mesures cinématiques et calorimétriques	3-15

Chapitre 4 – Résultats

4.1. Effet d'inversion thermoélastique	4-2
4.1.1. Analyse thermodynamique des hypothèses à la base de l'élasticité entropique	4-2
4.1.2. Discussion	4-5
4.1.3. Choix d'une énergie libre caoutchoutique	4-7
<i>4.1.3.1. Fonction K_1</i>	<i>4-7</i>
<i>4.1.3.2. Fonction K_2</i>	<i>4-8</i>
<i>4.1.3.3. Forme de ψ_c retenue</i>	<i>4-9</i>
4.1.4. Proposition d'un modèle série	4-9
4.1.5. Résultats expérimentaux	4-12
<i>4.1.5.1. Bref rappel sur les essais d'Anthony</i>	<i>4-12</i>
<i>4.1.5.2. Fluage sous chargement thermique d'éprouvettes pré-chargées</i>	<i>4-13</i>
<i>4.1.5.3. Essais cycliques</i>	<i>4-17</i>
<i>4.1.5.4. Identification des paramètres du modèle</i>	<i>4-19</i>
<i>4.1.5.5. Pertinence du modèle</i>	<i>4-20</i>
4.2. Comportement caoutchoutique aux fortes elongations	4-21
4.2.1. Essai de type [$\lambda_{moy}=2/3.1/4.2$, B=30, N=5, Ep=1] - $f_t < 0.1$ Hz	4-23
4.2.2. Essai de type [$\lambda_{moy}=2/3.1/4.2$, B=30, N=5, Ep=3] - $f_t < 0.1$ Hz	4-28
4.2.3. Essai de type [$\lambda_{moy}=3.1/4.2$, B=30, N=40, Ep=2]- $f_t < 0.1$ Hz	4-31

4.2.4. Essais cycliques à hautes fréquences	4-35
4.2.4.1. Essai [$f_L = 10$ Hz/ $\lambda_{\text{moy}} = 4,83$ / $B = \pm 5$ mm]	4-36
4.2.4.2. Essai [$f_L = 10$ Hz/ $\lambda_{\text{moy}} = 7,07$ / $B = \pm 5$ mm]	4-39
4.2.4.3. Essai [$f_L = 60$ Hz/ $\lambda_{\text{moy}} = 5,27$ / $B = \pm 0,5$ mm]	4-41
4.2.4.4. Essai [$f_L = 60$ Hz/ $\lambda_{\text{moy}} = 7,48$ / $B = \pm 0,5$ mm]	4-43
4.3. Conclusions partielles	4-45

Chapitre 5 : Conclusions et perspectives

Bibliographie

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction

Durant ces trente dernières années, les méthodes et outils de calcul utilisés en mécanique des matériaux et des structures se sont considérablement développés. La qualité des résultats fournis par ces outils d'aide à la conception passe naturellement par la pertinence des équations de comportement intégrées dans les codes de calcul. C'est pourquoi l'étude de ces lois de comportement a été, et reste encore, un domaine de recherche particulièrement actif tant sur le plan expérimental et théorique que numérique.

La thèse présentée ici s'inscrit dans ce cadre général. Sa contribution se focalise sur l'étude expérimentale du comportement thermomécanique du caoutchouc naturel en utilisant deux techniques d'imagerie quantitative. On entend par analyse du comportement thermomécanique, l'analyse des effets mécanique et thermique mais aussi et surtout l'analyse du bilan d'énergie associé au processus de déformation. Il s'agit ici d'observer et de comprendre comment la matière gère l'énergie durant sa déformation. Pour cela deux techniques optiques indépendantes et complémentaires seront utilisées : d'un côté, un dispositif de thermographie infrarouge (TIR) permet de mesurer des champs de température de surface puis, via une équation de diffusion, la chaleur mise en jeu. De l'autre une caméra CCD visible, équipée d'un logiciel de corrélation d'image de granularité (CIG), donnent accès à des champs 2D de déformation puis aux contraintes et enfin à l'énergie de déformation.

L'utilisation de ces méthodes optiques s'est considérablement développée ces dernières années en France (*e.g.* création en 2001 du GDR 2519 mesures de champs et identification) et sur un plan international (sessions spéciales dans les rencontres internationales (IUTAM, EUROMECH, ICEM, MECAMAT..). Ce développement a été accéléré par le fait que les caméras du commerce intègrent désormais des systèmes de numérisation facilitant le transfert et le traitement des données, rendant presque conviviale leur utilisation. Ces techniques, qui accompagnent ces systèmes optiques, restent cependant délicates sur un plan métrologique et le passage d'images à des champs de mesures fiables réclament toujours beaucoup de soins et d'investissement.

Il est toutefois maintenant reconnu que ces techniques optiques représentent un atout majeur en Mécanique Expérimentale des Matériaux, que ce soit pour contrôler la qualité des essais ou pour caractériser et identifier les modèles de comportement des matériaux, ou encore contrôler leur validité. Les champs de mesures expérimentales permettent en effet de contrôler désormais non plus globalement (essai homogène) ou en quelques points (capteurs ponctuels), mais sur des champs discrets de points, la validité des modèles lors de sollicitations qui peuvent être complexes.

Cette thèse s'inscrit dans la continuité des travaux de Vincent Honorat (Thèse, 2006). L'objectif est de combiner des champs cinématiques et thermiques obtenus lors du chargement thermique ou mécanique d'un caoutchouc naturel. Ce comportement mécanique est, souvent de prime abord, qualifié d'hyperélastique. Il a été cependant choisi, ici, en raison de sa forte thermo-sensibilité et de son comportement cyclique hystérétique, lui conférant des propriétés d'amortissement intéressantes en pratique. L'objectif est donc d'étudier sur un plan à la fois mécanique, thermique et énergétique la réponse du matériau, lors de chargement cyclique. Cette analyse énergétique est particulièrement riche d'informations car les propriétés du bilan d'énergie renseignent sur la nature, couplée ou non, plus ou moins dissipatives, des évolutions microstructurales induites par la déformation. Sur le plan de la

modélisation, ces informations énergétiques sont directement reliées à la forme des lois de comportement.

A ce niveau, il convient toutefois de signaler, que ces effets énergétiques (principalement les effets calorifiques) associés à la déformation des élastomères ont été l'objet de recherches dès l'apparition du caoutchouc naturel dans les applications industrielles. Ces recherches ont même été menées parfois par d'illustres pionniers. On peut citer les travaux de Joule (Joule, 1857), de Gough (Gough, 1805) sur les effets dits entropiques, ceux de (Flory, 1943) et d'Anthony (Anthony, 1945) sur le fameux phénomène dit d'inversion « thermoélastique ». Dans ce qui suit nous reviendrons sur ces mécanismes de couplage (connu parfois depuis plus de cent ans) avec pour objectif supplémentaire de détecter le caractère dissipatif de la transformation caoutchoutique, car si, théoriquement un matériau purement (hyper)élastique ne dissipe pas, son comportement mécanique cyclique (isotherme) n'engendre pas non plus d'hystérésis. Or, il est bien connu que les élastomères sollicités cycliquement font apparaître des boucles d'hystérésis de taille non négligeables, déjà d'un point de vue strictement mécanique. Il est donc légitime de chercher à connaître la nature énergétique de ces boucles.

En effet, sur un plan thermodynamique, on peut montrer (Chrysochoos, 2010) que la nature énergétique des boucles d'hystérésis peut être multiple : celles-ci peuvent bien sûr être engendrées par des effets dissipatifs, mais aussi par des variations d'énergie interne ou encore des mécanismes de couplages thermomécaniques en situation non isotherme et non adiabatique (*i.e.* existence d'une dissipation thermique). L'analyse thermomécanique développée dans ce qui cherchera donc à déterminer la ou les origines du comportement hystérétique des élastomères. Les éléments de réponse à cette question sont intéressants non seulement sur le plan de la modélisation du comportement mais aussi sur plan des applications où l'on utilise le pouvoir amortissant de ces matériaux.

La réponse hystérétique confère au matériau un pouvoir amortissant, l'énergie mécanique correspondant à l'aire d'hystérésis étant (mécaniquement) « perdue » à chaque cycle. Si la réponse est induite par des effets dissipatifs, une dégradation progressive de la matière induite par les irréversibilités est à craindre. On parlera alors de fatigue cyclique du matériau. A contrario, si les aires sont exclusivement dues à des effets de couplage thermomécanique (se traduisant par un effet du temps dû à la forte thermo-sensibilité de la matière), les cycles mécaniques restent des cycles thermodynamiques et la matière conserve indéfiniment ces propriétés.

Pour développer cette analyse énergétique du comportement du caoutchouc naturel, en la positionnant par rapport aux acquis de la littérature, l'exposé du travail suit le plan classique suivant.

Le premier chapitre est consacré à une présentation générale des propriétés des matériaux élastomères et se focalise ensuite sur les effets calorimétriques déjà observés par le passé. L'inversion thermoélastique, l'élasticité entropique ainsi que les mécanismes de cristallisation sous contrainte retiendront alors toute notre attention. Une fois ces phénomènes décrits, on évoquera brièvement les types de modèles rencontrés dans la littérature pour décrire cette hyperélasticité caoutchoutique.

Le second chapitre introduit le formalisme thermomécanique utilisé pour interpréter les essais effectués. Ce formalisme permet, entre autres, de définir un bilan complet d'énergie associé à un processus de déformation. Il propose une équation de diffusion de la chaleur

permettant de relier les mesures thermiques à la chaleur mise en jeu. Il met en évidence les différents mécanismes conduisant à l'existence de boucle d'hystérésis mécanique lors de chargement cyclique.

Le troisième chapitre présente les outils expérimentaux utilisés au cours la thèse. Ils sont, pour l'essentiel, composés d'une machine hydraulique d'essais mécaniques et de deux systèmes d'imagerie. Les principes physiques et les méthodes de traitement associés aux deux techniques d'imagerie sont alors brièvement rappelés. Les contrôles métrologiques sont ensuite détaillés.

Le quatrième chapitre regroupe les divers résultats expérimentaux obtenus.

- Dans un premier temps, l'effet «d'inversion thermoélastique» est revisité en effectuant des essais de fluage, «duaux» des essais de relaxation pratiqués par Anthony (Anthony, 1945). Les résultats obtenus permettent d'identifier un modèle de comportement euristique, déjà proposé dans la thèse d'Honorat (Honorat, 2006) et pour lequel l'inversion thermoélastique est réinterprétée comme une compétition entre deux mécanismes de couplage thermomécanique antagonistes. Cette attitude conduit évidemment à sortir du cadre strict de la thermoélasticité, les effets caoutchoutiques (entropiques) étant décrits par une variable d'état supplémentaire.
- Cet effet d'inversion est observable à des niveaux d'élongation faibles. Pour des élongations plus grandes, les effets entropiques deviennent prépondérants devant les effets thermoélastiques classiques. Des bilans d'énergie sont présentés pour divers niveaux d'élongation, en se focalisant sur la forme du bilan d'énergie. Les chaleurs mises en jeu sont alors comparées aux puissances de déformation développée, sachant que dans le cas d'un comportement dit entropique, l'analogie faite avec les gaz parfaits (énergie interne ne dépendant que de la température) conduit à l'égalité stricte des puissances mécanique et calorimétrique. Nous verrons que si l'égalité de ces 2 puissances n'est pas toujours parfaitement vérifiée, la différence observée peut être interprétée comme étant induite par l'existence d'un troisième mécanisme de couplage associée aux phénomènes de cristallisation /fusion sous contrainte. Nous montrerons aussi qu'à des fréquences faibles de chargement les effets dissipatifs sont indétectables.
- Pour tenter d'observer ces effets dissipatifs, une dernière série d'essais, présente les réponses mécaniques et thermiques pour des chargements cycliques réalisés à des fréquences de plusieurs dizaines de Hertz. Nous verrons que malgré la présence d'effets d'hystérésis, les effets dissipatifs présents n'engendrent pas d'auto-échauffements significatifs.

Dans un dernier chapitre, ces divers résultats seront repris et leurs conséquences sur la modélisation du comportement du caoutchouc naturel discutés. Le manuscrit se termine par quelques perspectives tant sur le plan expérimental que sur le plan de la modélisation physique et numérique des structures à base d'élastomères.

Chapitre 1 – Analyse bibliographique

Les polymères sont certainement les premiers matériaux utilisés par l'Homme. En effet ces constituants, essentiels avec l'eau, de la matière organique, sont présents dans tous les matériaux utilisés pour élaborer des outils et ou des vêtements : bois et fibres végétales, cuir, tendons d'animaux, laine, . Mais il a fallu du temps, et il en faudra certainement encore beaucoup, avant d'arriver à maîtriser toutes les ressources qu'offrent ces molécules.

En ce qui concerne les élastomères qui nous intéressent plus particulièrement dans la suite, et malgré la connaissance par les amérindiens des propriétés élastiques du latex, il faudra attendre le XVIII^e siècle pour que les scientifiques s'intéressent à cette matière appelée, par ces indiens *caotchu*, "*arbre qui pleure*". Le concept, très controversé à l'époque, de molécule de masse molaire de plus de 100 000 n'a été introduit qu'au début du XX^e siècle par Staudinger (Staudinger, 1925). Il faudra enfin attendre la seconde guerre mondiale et la pénurie en caoutchouc naturel en provenance d'Asie du Sud-Est pour que les États-Unis s'attachent à lui trouver des substituts de synthèse.

Dans le début des années 1950, Flory (Flory *et al.*, 1943) montre que des édifices covalents de masse molaire supérieure à 100 000, existent. C'est le fondement de la théorie des polymères : ce sont donc des macromolécules dont la chaîne principale est carbonée. Sur celle-ci viennent se greffer des atomes d'hydrogène et ou d'autres groupements (méthyle, ...). Nous trouvons, au sein de ce matériau, différents types de liaisons :

- des liaisons intra moléculaires, dites covalentes, qui assurent la rigidité de la chaîne. Elles naissent des interactions entre atomes de carbone. Ces liaisons covalentes mettent en jeu des énergies importantes de l'ordre de 300 à 630 kJ/mol (Chatain, 1990).
- des liaisons inter moléculaires ou de Van der Waals dues aux interactions entre chaînes carbonées et groupes latéraux, mais aussi aux interactions entre chaînes. Elles sont d'un niveau énergétique bien inférieur à celui des liaisons covalentes, de 2 à 20kJ/mol (Ehrenstein, 1999).

La forme et les dimensions de ces macromolécules ont, depuis, été largement décrites dans de nombreux ouvrages (Flory *et al.*, 1943), (Kausch, *et al.*, 2001), (Ashby, *et al.*, 1991),

(Mercier, *et al.*, 2002), nous retiendrons qu'en l'absence de contrainte ces macromolécules se positionnent en "pelotes statistiques" enchevêtrées les unes dans les autres à l'état solide.

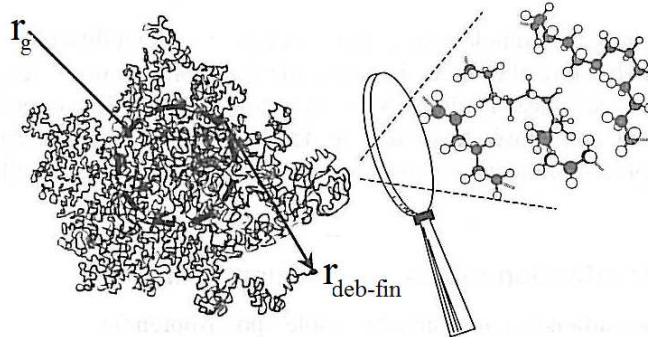


Fig. 1-1 Pelote statique (r_g -est le rayon de giration) (Etienne et David 2002)

1.1. Les polymères : "une matière plastique"

Ces matériaux polymères sont, aujourd'hui, de plus en plus utilisés dans la fabrication de structures en raison de leur facilité de mise en œuvre, leur légèreté, mais aussi leur capacité d'amortissement .

Nous nous proposons donc de les classer en fonction, de leurs propriétés mécaniques à la température d'utilisation. En effet, celles-ci peuvent évoluer rapidement en faisant varier la température.

1.1.1. Influence de la température sur le comportement des polymères

Ainsi grâce à des essais à température variable, Bueche (Bueche, 1962) et Nielsen (Nielsen, 1962) ont mis en évidence différents états solides de la matière "plastique". Les deux grandes classes sont :

- le domaine des "basses" températures : l'état vitreux.

C'est l'état dans lequel se trouvent, par exemple, les verres organiques. Il est caractérisé par une rigidité de l'ordre de quelques GPa. Tous les polymères fragiles sont dans cet état. Dans ce dernier cas, seules de faibles déformations peuvent être imposées. Les effets du temps sont alors peu marqués, voire inexistantes. On rencontre généralement cet état à basse température relativement à une température dite de transition vitreuse.

- le domaine des "hautes" températures : l'état caoutchoutique.

Comme son nom l'indique, c'est l'état dans lequel se trouve le caoutchouc naturel. La rigidité apparente est de l'ordre de 1 MPa. La déformation peut alors atteindre plusieurs centaines de pourcent. On parle alors parfois de comportement hyperélastique (Rivlin, 1958) ou encore d'élasticité entropique ou caoutchoutique (Aklonis *et al.*, 1983). Tous les polymères sont dans cet état, passée "une" température dite température de "transition vitreuse", si cette dernière existe.

Cette température de transition vitreuse peut donc être définie comme la température à laquelle la rigidité du polymère chute de plusieurs décades, typiquement trois décades pour un polymère amorphe. Mais aussi, si nous partons des "hautes" température pour aller vers les "basses" température, comme la température en deçà de laquelle la viscosité du matériau augmente et devient difficilement mesurable, de l'ordre de 10^{12} Pa s .

Il faut ajouter que certains polymères cristallisent partiellement, et donc possèdent une transition de phase liée à cette cristallisation partielle. Et ces différentes transitions peuvent être matérialisées en traçant par exemple l'évolution de la rigidité d'un échantillon en fonction de la température d'essai - *cf* Figure 1-2.

Nous pouvons remarquer, sur cette figure, que la réalité du comportement du PVC décrit plus haut n'est pas aussi caricaturale.

Ainsi, à basse température, quand la phase amorphe du polymère est vitreuse, nous remarquons que "la rigidité" du PVC évolue légèrement, signe de la présence d'autres relaxations structurales. Passée la transition vitreuse, nous observons une "chute de module". Cette chute est cependant moins marquée sur le PVC semi-cristallin que sur le PVC amorphe. En effet après le passage de "la" transition vitreuse, les zones cristallines confèrent encore une certaine rigidité au matériau. Cette rigidité disparaîtra lors de la fusion de la phase cristal.

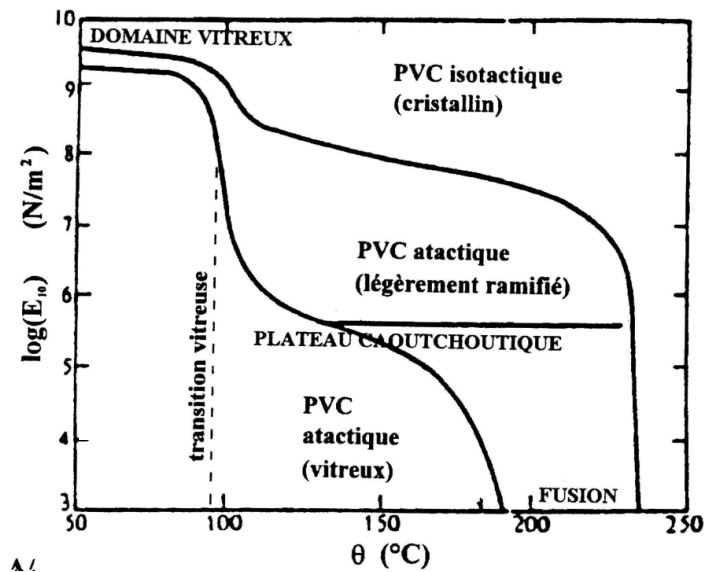


Fig. 1-2 : Evolution du module de relaxation E_{10} , *i.e.* mesuré 10s après la mise en charge, en fonction de la température pour du PVC (Dorlot, 1986) – $T_g \approx 95^\circ\text{C}$

Enfin, passée "la" transition vitreuse, le comportement du matériau diffère selon la configuration des chaînes macromoléculaires. Ainsi, dans un matériau ramifié, la présence de chaînes pendantes augmente le nombre d'enchèvement entre les différentes macromolécules et crée ainsi des contraintes topologiques supplémentaires par rapport à un matériau linéaire. Cette augmentation de liaisons physiques lui permet de conserver son caractère "solide" sur une plus grande gamme de température. Nous aurons alors un "plateau caoutchoutique" plus marqué qui précède la fusion du polymère.

1.1.2. Mouvements moléculaires associés

Ces différents types de comportements, observables à l'échelle macroscopique, traduisent l'existence de mouvements moléculaires plus ou moins locaux. A température faible, le matériau est dense, et il n'existe que peu de place pour autoriser des mouvements de chaîne. Lorsque l'on augmente la température, le matériau se dilate, il se crée d'avantage de volume libre (Flory *et al.*, 1943) et des mouvements d'origines diverses vont pouvoir se

produire. Aklonis (Aklonis *et al.*, 1983) en propose une description physique que nous pouvons résumer à l'aide de la figure 1-3.

- A basse température, il n'y a que très peu de volume libre, aucun mouvement des chaînes de polymères n'est possible : le matériau est rigide, il se déforme peu et est fragile. Si on augmente la température, le matériau se dilate, les groupements latéraux peuvent commencer à tourner. Si la température augmente encore, de courts segments de chaînes commencent à se mouvoir.

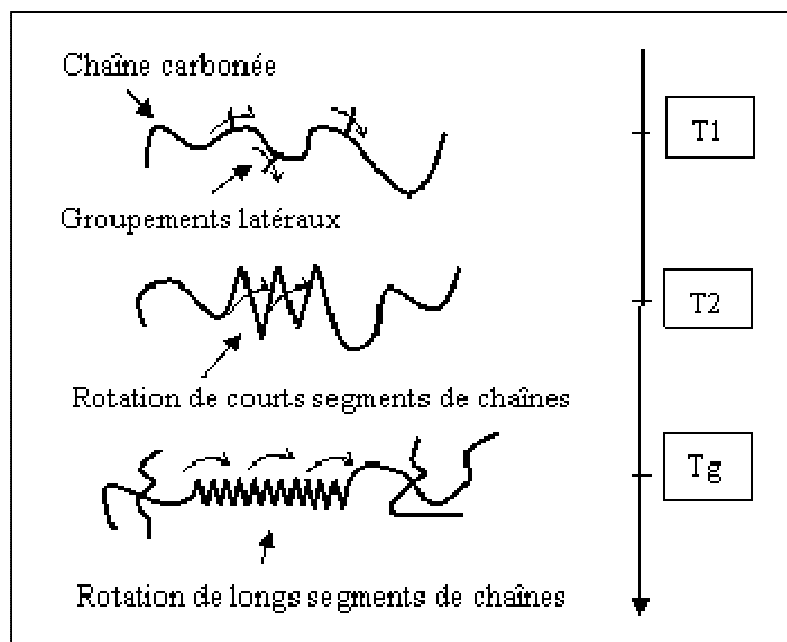


Fig. 1-3 : schématisation des différents mouvements coordonnés de chaînes mis en jeu dans l'état vitreux, jusqu'à la transition vitreuse

- Lorsqu'on se rapproche de la transition vitreuse, ce sont les chaînes principales qui voient leurs mouvements libérés. Des mouvements coopératifs à grande échelle peuvent alors avoir lieu. Le matériau qui, en l'absence de ces mouvements de grande amplitude, était vitreux, passe alors à l'état caoutchoutique : la chaîne balaie spontanément toutes ses conformations possibles en un temps très court devant le temps de sollicitation. Par contre, la température est trop faible pour autoriser le désenchevêtrement des chaînes à grande échelle. Macroscopiquement, les chaînes apparaissent donc souples, mais l'écoulement est interdit. Le matériau devient progressivement hyperélastique, en fait visco-hyperélastique, s'il n'est pas réticulé.

Quand les désenchevêtrements deviennent possibles, les chaînes apparaissent statistiquement indépendantes les unes des autres. La sollicitation pourra donc très facilement les déplacer les unes par rapport aux autres. Le comportement devient fluide, principalement visqueux, mais est souvent qualifié de visco-élastique.

Nous pouvons alors noter que le caoutchouc naturel directement issu du latex est un polymère amorphe dont la température de transition vitreuse se situe en dessous de la température ambiante normale. En effet cette matière est décrite comme facilement modelable, ce qui permet de réaliser aisément des objets par moulage sous pression. De cette propriété remarquable viendra le nom de "matière plastique". Mais cette matière devient plus cassante à froid, une fois T_g passée. Elle devient collante et fluide quand on la chauffe au-delà de T_g : nous sommes bien sur un plateau caoutchoutique à l'ambiante. Et pour que l'utilisation de ce matériau puisse être intéressante, il faudrait qu'une fois mis en forme, il ne puisse plus se fluidifier.

1.1.3. Réticulation et élastomères

Pour éviter l'écoulement d'un polymère, il « suffit » d'assurer des liaisons inter moléculaires moins labiles que les liaisons secondaires (liaisons hydrogène, force de Van Der Waals ...) et plus stables que les enchevêtrements à haute température. Il faut donc créer des liaisons covalentes entre les macromolécules, appelés nœuds de réticulation.

Dans le cas du caoutchouc naturel, ceux-ci sont réalisés grâce au procédé de vulcanisation (Goodyear, 1855) : l'adjonction de soufre à la gomme puis le malaxage et la mise en température permettent au soufre de s'insérer entre les chaînes et d'effectuer des pontages, conférant ainsi une cohésion à la matière (cf. Figures 1-4, 1-5).



Fig. 1-4 : chaînes non réticulées



Fig. 1-5 : chaînes réticulées

Entre deux nœuds de réticulation, la masse molaire peut être plus ou moins grande, *i.e.* la chaîne plus ou moins longue, et ceci en fonction de la quantité d'agent réticulant inséré dans

le polymère. Si la longueur de chaîne entre deux nœuds de réticulation est trop courte la mobilité moléculaire sera très faible et nous aurons un polymère rigide, fragile, sans fusion possible avec éventuellement même, plus de température de transition vitreuse mesurable.

Au contraire si le taux de réticulation est faible, cette longueur est suffisante pour que ces tronçons de chaîne restent flexibles, et cette possibilité de mouvement des chaînes permet au matériau de supporter de très grandes déformations de façon quasi-réversible. Nous avons alors un plateau caoutchoutique qui s'étend sur un large domaine de température puisqu'il n'y a plus de fusion.

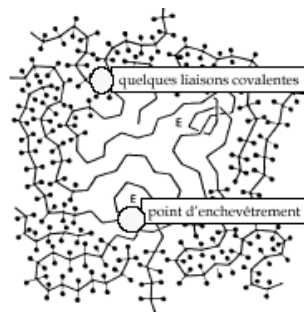


Fig. 1-6 : représentation schématique d'un réseau d'élastomère, d'après (Ashby, *et al.*, 1991)

Cette absence d'écoulement, alors que les macromolécules sont extrêmement flexibles permet aux élastomères d'atteindre de forts taux de déformation sans rompre, et sans déformation permanente importante après décharge des efforts. Ce comportement mécanique souvent qualifié d'"élastique caoutchoutique", (Treloar, 1975) ou "entropique" sera associé dans cette étude à un couplage thermomécanique particulier que nous allons maintenant présenter en même temps que certaines caractéristiques physiques de la déformation des élastomères.

1.2. Phénomène physique mis en jeu lors de la déformation des élastomères

1.2.1. Réponse mécanique en traction monotone

Nous présentons, Figure 1-7, la réponse en traction uniaxiale, typique d'un élastomère. Il apparaît des taux d'élongation importants, de l'ordre de 6. De plus, trois parties distinctes peuvent être classiquement associées à des comportements différents.

La première partie, associée à de faible taux d'allongement, correspond à une réponse quasi-linéaire de faible module. Au niveau microstructural, ce sont les liaisons intermoléculaires qui sont principalement sollicitées, s'accompagnant d'un début d'orientation des macromolécules.

Dans une deuxième partie, la courbe s'infléchit. Dans cette zone, la contrainte évolue peu tant que les chaînes macromoléculaires peuvent s'orienter facilement dans le sens de la sollicitation.

Enfin dans une troisième partie, un durcissement apparaît dû à une forte orientation de la matière aux très grandes déformations. La réponse mécanique correspond alors à la réponse des chaînes macromoléculaires tendues et ce sont alors les liaisons intramoléculaires qui entrent en jeu.

Cependant, cette courbe ne représente la réponse intrinsèque que d'un matériau "vierge" de chargement. En effet, sur la Figure 1-8, nous retrouvons la réponse d'un élastomère lors d'une première charge, courbe 1. Mais, nous constatons que si nous déchargeons cet échantillon à un taux de déformation donné et que nous recommençons le chargement, la nouvelle courbe de traction, courbe 2, diffère de la courbe 1 : l'éprouvette est moins rigide jusqu'à ce que la déformation approche la déformation maximale précédente. Puis la réponse retrouve la réponse du matériau en chargement monotone. On observe ici un exemple d'effet « d'histoire » qui a donné lieu à de nombreuses études que nous présenterons au paragraphe suivant.

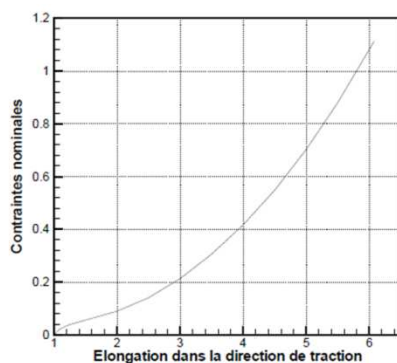


Fig. 1-7 : courbe réponse type d'un élastomère (Chagnon, 2003)

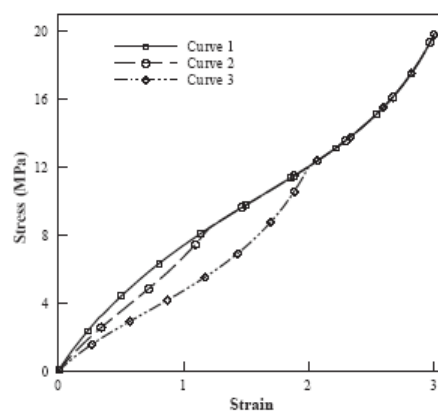


Fig. 1-8 : mise en évidence de l'hyperélasticité non linéaire, et des phénomènes hystériques (Qi *et al.*, 2004)

1.2.2. Interactions thermomécaniques

Le caractère couplé du comportement thermomécanique du caoutchouc a été mis en évidence dès le XIX^{ème} siècle par John Gough (Gough, 1805). En effet, ce dernier a mis en évidence qu'une augmentation de la déformation s'accompagne d'une faible élévation de température (Figure 1-9). La nature couplée du phénomène apparaît en effectuant une décharge, durant laquelle une diminution de température apparaîtra.

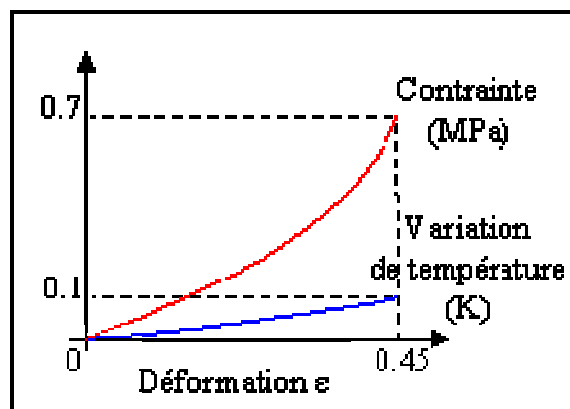


Fig. 1-9 : schématisation des effets du couplage sur un élastomère lors d'un chargement

Ce mécanisme de couplage, associé à un « débobinage » des pelotes de macromolécules, est mis en équation dans le cadre de la théorie "statistique" de l'élasticité caoutchoutique que nous développerons au chapitre III, et qui aboutit au concept de l'élasticité entropique. Il est à noter que cette thermoélasticité est différente de la thermoélasticité traditionnelle pour laquelle le matériau refroidit quand on l'étire et se réchauffe quand on relâche les efforts.

Ces premiers résultats expérimentaux ont conduit Joule (Joule, 1857) à analyser les phénomènes thermiques mis en jeu lors des processus de déformation de différents matériaux. Il constate, contrairement à Gough, que si l'on exerce une déformation faible à ce même caoutchouc, on peut voir que l'augmentation de la déformation s'accompagne d'une diminution de température comme schématisé sur la Figure 1-10.

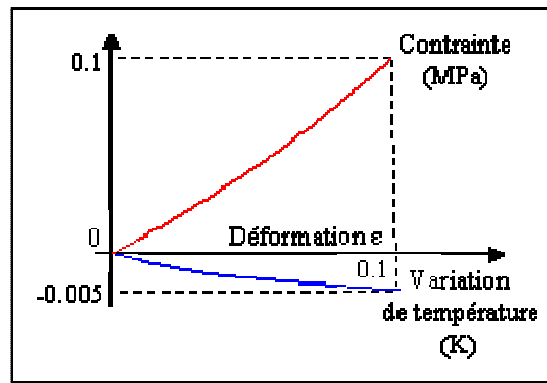


Fig. 1-10 : schématisation du comportement thermoélastique d'un élastomère

Ce résultat va donc dans le sens du couplage thermoélastique tel qu'il est classiquement observé dans les métaux et dans d'autres polymères thermoplastiques (*e.g.* Moreau, 2004), qui trouve son origine dans la thermodilatabilité des matériaux.

Cependant les travaux de Joule montrent que le mécanisme décrit par Gough apparaît à plus fort taux d'élongation, une fois passé le "point d'inversion". La Figure 1-11 présente, schématiquement, lors d'un chargement monotone, cette transition qui se traduit par une inversion du sens d'évolution de la température.

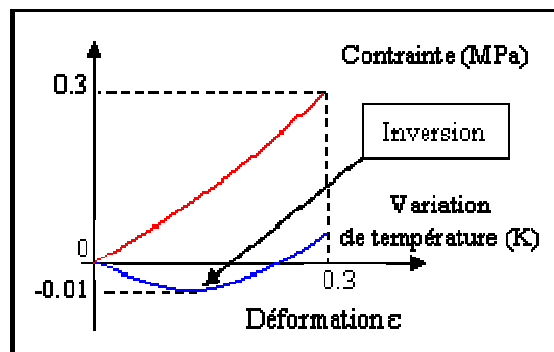


Figure 1-11 : Schématisation de l'inversion thermoélastique pour un élastomère.

Différents auteurs ont effectué des expériences complémentaires pour tenter de comprendre puis modéliser ce mécanisme d'inversion.

La figure 1-12 illustre les résultats de Meyer (Meyer *et al.*, 1935) et aussi ceux de Wood (Wood *et al.*, 1944). On observe, à déformation imposée, une correspondance non monotone entre force et température, le point d'inversion étant ici traduit par la discontinuité de pente.

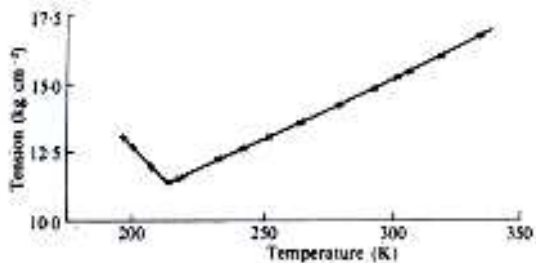


Fig. 1-12 : Evolution de la force, pour un allongement de 350%, en fonction de la température (Meyer *et al.*, 1935)

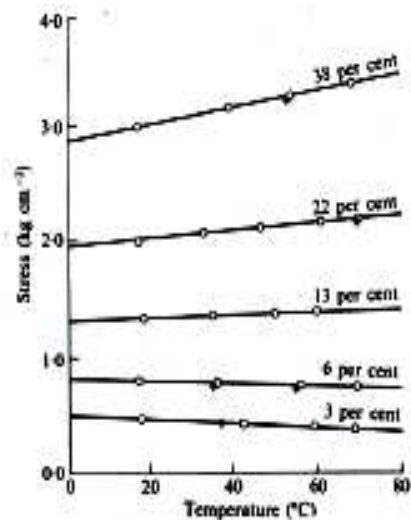


Fig. 1-13 : Force en fonction de la température, pour différents allongements (Anthony *et al.*, 1942)

Le même type d'essai a été mené par Anthony (Anthony *et al.*, 1942) qui met en évidence une évolution de la valeur et du signe de la pente force *vs.* température, pour différents allongements de l'éprouvette (figure 1-13). Pour de faibles taux d'élongation, les résultats vont dans le sens d'une thermoélasticité classique : la pente négative entre effort et température conduit à un coefficient de dilatation positif. Lorsque les taux d'élongation augmentent on observe un changement du signe de la pente.

La mise en évidence de ces interactions mécaniques et thermiques et notamment de cette inversion thermoélastique impose de faire des essais de charge-décharge afin de pouvoir discerner les variations de température qui proviennent de ce couplage des échauffements générés par l'existence d'éventuels phénomènes dissipatifs.

1.2.3. Comportement sous chargement cyclique

La réponse mécanique cyclique d'un élastomère est représentée Figure 1-14.

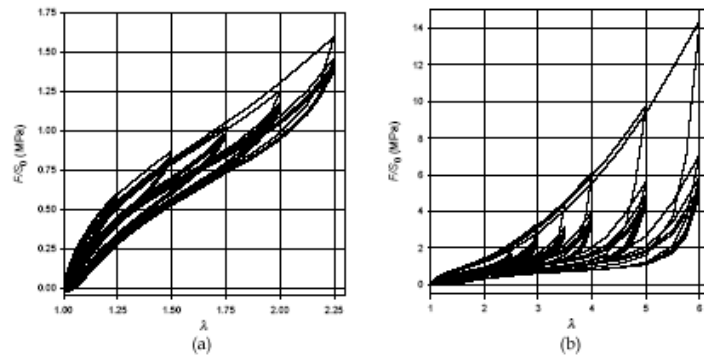


Figure 1-14 : réponse d'un élastomère durant un chargement cyclique en traction (Verron, 2003) (a) de 25% à 125%, (b) de 150% à 500%

Les courbes de réponses correspondantes à des cycles de charge décharge à déformation maximale imposée font apparaître principalement deux phénomènes.

Le premier est un effet d'adoucissement cyclique. Lorsque l'on effectue une charge sur éprouvette vierge jusqu'à une déformation ϵ_1 et une contrainte σ_1 , et qu'on la décharge ensuite, la prochaine charge jusqu'à ϵ_1 se fera jusqu'à une contrainte $\sigma_2 < \sigma_1$. Il est à noter que la différence entre ces deux niveaux de contrainte est particulièrement importante. Si l'on continue à cycloer l'éprouvette, sa réponse se stabilise : on parle alors d'accommodation. Par ailleurs, durant la charge d'une éprouvette vierge (non accommodée) jusqu'à ϵ_1 et que l'on compare sa réponse à celle d'une éprouvette préalablement sollicitée (et donc accommodée) jusqu'à $\epsilon_2 < \epsilon_1$, les différences entre les réponses de ϵ_2 à ϵ_1 sont très faibles : on parle alors de «retour sur la courbe maîtresse». L'accommodation peut être vue comme une conséquence de réarrangement durable du réseau sous l'effet de ruptures de liaisons en son sein. Accommodation et existence d'une courbe maîtresse sont souvent appelées effet Mullins dans la littérature (Mullins, 1948).

Le deuxième effet concerne l'hystérésis mécanique associée aux différences de trajets entre charge et décharge (boucle d'hystérésis). Pour cet effet, le mécanisme principalement invoqué est la viscoélasticité (Bergström *et al.*, 1998). Dans le cadre des élastomères les temps de relaxation apparaissent beaucoup plus faibles que ceux de la relaxation classique des polymères vitreux. La viscoélasticité se traduit par une dépendance de l'aire d'hystérésis avec la vitesse de sollicitation. Pour des cycles «infiniment» lents, l'aire du cycle devrait disparaître. Les difficultés à mettre en évidence cette propriété ont conduit d'autres auteurs

(Lion, 1996) à invoquer des effets viscoplastiques plutôt que seulement visqueux purs. Dans ce dernier cas, quelle que soit la vitesse de sollicitation, l'aire d'hystérésis ne s'annule jamais. Les enjeux de ces modélisations sont importants : en effet, en fatigue, cette aire d'hystérésis est envisagée comme une dissipation d'énergie (Molinari, *et al.*, 1996), (Crawford, *et al.*, 1974), (Lesieutre, *et al.*, 1996) qui va avoir un impact fort sur l'évolution des propriétés thermomécaniques.

En revanche d'autres auteurs ont fait l'hypothèse que seulement une partie de l'aire d'hystérésis est transformée en chaleur, sans pouvoir préciser souvent quelle part de l'énergie mécanique perdue durant le cycle est concernée (Boyce, *et al.*, 1992), (Adams, *et al.*, 1988). Toutefois, Peyroux (Peyroux, *et al.*, 1998) ont récemment rappelé que l'énergie associée à une boucle d'hystérésis peut être avoir trois origines :

- une dissipation d'énergie mécanique bien sûr (*e.g.* effet visqueux)
- mais aussi des variations d'énergie interne induites par l'évolution microstructurale du matériau
- enfin, des effets de couplage thermomécanique traduisant une thermosensibilité du matériau, comme la thermodilatabilité ou les changements de phase solide-solide comme observés dans les alliages à mémoire de forme.

Nous reviendrons en détail sur ce sujet dans le chapitre 2, car le principal enjeu de la présente étude est d'observer, comprendre et si possible modéliser les effets dissipatifs et de couplage thermomécanique accompagnant des chargements cycliques, d'amplitude relativement faible, au voisinage d'un taux d'élongation donné.

1.2.4. Cristallisation sous contraintes

La cristallisation de certains élastomères est un phénomène bien connu. Celle-ci peut se produire en l'absence de chargement mécanique et à faibles températures pour lesquelles les chaînes macromoléculaires vont pouvoir accéder à une conformation stable et organisée (Magill, 1995). Ce n'est pourtant pas de ce type de cristallisation qui nous intéresse dans notre étude mais plutôt les phénomènes de cristallisation sous contrainte qui semblent plus directement reliés aux mécanismes d'orientation des chaînes macromoléculaires.

Lors d'un chargement mécanique, si l'on atteint de très grandes déformations (>400%), les chaînes s'orientent dans le sens de la sollicitation, conduisant au durcissement de la matière interprété, par certains, comme une cristallisation sous contrainte. Les molécules étant suffisamment flexibles, cette cristallisation disparaîtra après relâchement de la contrainte. Il faut préciser que ce concept de cristallisation sous contrainte n'est, pour nous, pas totalement clair. Il est parfois difficile de faire la distinction dans ces matériaux entre structure cristalline et réarrangement des macromolécules sous l'effet d'un chargement mécanique. Cette difficulté d'interprétation se retrouve au travers des nombreux travaux de recherche menés dans la littérature sur ce sujet.

Le premier à mentionner dans la littérature ce phénomène durcissant pendant la traction semble être Gough (Gough, 1805). Plus tard, Katz (Katz, 1925) visualisa, au cours d'un essai de traction, un pic de diffraction X.

L'orientation a été mise en évidence expérimentalement plus tard grâce à des figures de pôle (Mandelkern *et al.*, 1955). Il est admis que ce phénomène a pour conséquence le durcissement lors d'un essai de traction (Treloar, 1975). La plupart de ces études de cristallisation (Luch *et al.*, 1973), (Shimomura *et al.*, 1982) portent sur des échantillons prédéformés et si elles apportent des renseignements quant à la structure obtenue, elles ne permettent pas de relier courbe mécanique et cristallisation. Des études plus récentes (Toki *et al.*, 2000) (Trabelski *et al.*, 2003) présentent des mesures de diffraction des rayons X aux grands angles *in situ*, au cours du processus de déformation (en temps réel).

Sur du caoutchouc naturel, Figure 1-15, les auteurs constatent que la proportion de phase cristalline augmente avec la sollicitation, à partir d'un taux de déformation de 400%, pour devenir maximale après quelques pourcent de décharge. L'évolution de l'intensité diffractée est hystérétique lors du cycle de charge. Nous constatons cette boucle d'hystérésis est corrélée avec la réponse mécanique du matériau. Ainsi l'hystérésis mécanique et la cristallisation prennent fin simultanément. La Figure 1-15 montre les résultats d'expériences similaires réalisées sur d'autres types d'élastomères synthétiques. La phase cristalline augmente avec la déformation, et son évolution hystérétique est encore corrélée à celle de la réponse mécanique.

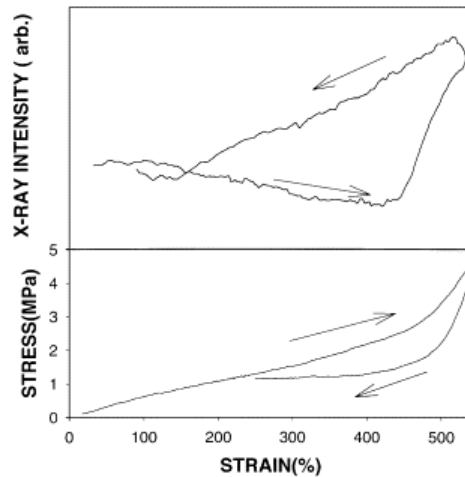


Fig.1-15 : évolution du pic de diffraction au cours de la sollicitation mécanique, sur du caoutchouc naturel vulcanisé (Toki *et al.*, 2000)

En conclusion, nous pouvons affirmer que, comme dans tous les matériaux polymères, le comportement mécanique des élastomères est lié aux différents mécanismes moléculaires possibles. A température ambiante, bien au-dessus de leur température de transition vitreuse, la grande mobilité moléculaire de la chaîne principale de ces matériaux permet d'atteindre un grand nombre de conformations possibles. Au cours de sollicitations mécaniques, différents types de réarrangements moléculaires peuvent alors être alors mis en place donnant lieu, dans la littérature, à différents types de modélisation.

1.3. Modélisation des comportements

1.3.1. Principaux effets mécaniques

Nous reprenons de la présentation précédente un certain nombre de caractéristiques du comportement des élastomères pour lesquelles nous présentons maintenant différents modèles développés dans la littérature pour en rendre compte :

Les mécanismes retenus sont successivement :

- L'*effet thermoélastique*, observé à de faibles niveaux de déformation (quelques %).

- *L'orientation des macromolécules* à déformation modérée, modélisée de deux manières différentes, soit par une approche phénoménologique par potentiel hyperélastique, soit par une approche statistique macromoléculaire.
- *Le durcissement macroscopique* dû à la forte orientation des macromolécules à très grande déformation (quelques centaines de %). Les approches peuvent être regroupées dans les deux mêmes classes de modèles précédemment citées.
- *L'hystérésis mécanique*. Le processus physique généralement invoqué à l'origine de ce phénomène est la viscoélasticité. Mais celle-ci peut être envisagée sous diverses formes : viscoélasticité classique, à plusieurs temps de relaxation, avec prise en compte des modifications de microstructure sous sollicitations.

1.3.2. Thermoélasticité linéaire

Elle a été mise en évidence par Lord Kelvin (Thomson, 1857) sur des métaux. C'est un comportement couplé entre effet mécanique et thermique caractérisé par un refroidissement lors d'une dilatation (en traction) et un réchauffement en compression (lors de la décharge).

Dans le cas des élastomères, ce couplage est plus aisément mis en évidence par dilatométrie. En effet le caractère quasi incompressible de la déformation de ces matériaux induit de très faibles variations de volume en traction lors de sollicitations mécaniques et donc de très faibles variations de température. Nous retiendrons la modélisation classique proposée par Germain (Germain, 1973) dans le cadre thermomécanique des Matériaux Standard Généralisés.

1.3.3. Elasticité caoutchoutique

Nous présentons ici les deux approches classiques de ce phénomène : une approche phénoménologique et une approche statistique prenant en compte les mouvements moléculaires possibles.

1.3.3.1. Approche phénoménologique (hyperélastique)

Cette modélisation est principalement due à (Mooney, 1940) et (Rivlin, 1948). La théorie de Mooney a pour ambition de rendre compte de tout comportement élastique en grande

déformation et est fondée sur l'existence d'un potentiel élastique dont dérive la loi de comportement.

Elle suppose que :

- Le matériau d'analyse est incompressible, isotrope à l'état non déformé.
- Le comportement en cisaillement est régi par une loi de Hooke.

A partir de ces hypothèses ils écrivent une forme générale de l'énergie libre :

$$\Psi(\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3) = C_1(\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3) + C_2(1/\lambda_1^2 + 1/\lambda_2^2 + 1/\lambda_3^2 - 3) \quad (1-1)$$

où les λ_i définissent les élongations dans les trois directions principales de l'espace (Figure 1-16) et (C_1, C_2) sont des constantes dites élastiques à déterminer expérimentalement.

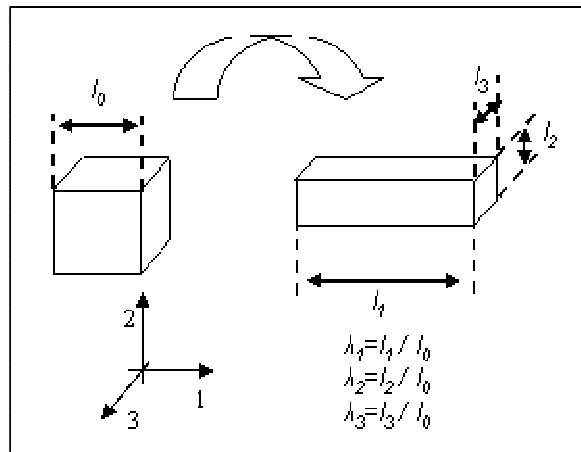


Fig. 1-16: représentation schématique du mode de déformation

Rivlin, généralise la forme de ce potentiel, en introduisant les invariants du tenseur gradient de la transformation F sous la forme suivante :

$$\Psi(\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3) = \sum_{i=0, j=0}^{\infty} C_{ij} (I_1 - 3)^i (I_2 - 3)^j \quad (1-2)$$

où $I_1 = \lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2$ et $I_2 = 1/\lambda_1^2 + 1/\lambda_2^2 + 1/\lambda_3^2$ sont respectivement le premier et second invariants du tenseur gradient de transformation. On rappelle que le troisième invariant I_3 est égal à l'unité sous couvert de l'hypothèse d'incompressibilité. Par ailleurs, l'auteur précise

que seules les puissances paires des λ_i peuvent intervenir dans le potentiel supposé symétrique en λ_i . On remarque que ce potentiel fait intervenir une infinité de coefficients à déterminer expérimentalement. En pratique, on utilise, bien sûr, un nombre fini de coefficients plus ou moins important en fonction de l'adéquation expérience/modèle recherchée.

Afin de pouvoir déterminer chacun de ces coefficients, Rivlin (Rivlin *et al.*, 1951) a recours à des essais bi axiaux, permettant de tester séparément l'influence des deux invariants I_1 et I_2 .

Ce type d'approche a par la suite été largement développé en prenant des formes différentes du potentiel. Nous citerons ici les travaux d'Ogden (Ogden, 1972) qui propose une forme de potentiel encore plus générale, pour tenter de rendre compte des phénomènes se produisant à très grandes déformations.

$$\Psi(\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3) = \sum_n C_n (\lambda_1^{\alpha_n} + \lambda_2^{\alpha_n} + \lambda_3^{\alpha_n} - 3) \quad (1-4)$$

Pour conclure, nous insisterons sur la simplicité d'écriture de ces modèles qui les rendent particulièrement bien adaptés à une implémentation dans un code de calcul et explique leur large diffusion et leur utilisation encore très actuelle.

Cependant ils ne font intervenir, comme seules variables d'état, que les composantes du tenseur gradient de la transformation (ou les élongations principales). Ils ne peuvent donc, de fait, rendre compte d'aucun mécanisme de couplage notamment de couplages thermomécaniques tels que ceux décrits dans le paragraphe précédent.

1.3.3.2. Approche statistique macromoléculaire

Nous présentons ici, succinctement, les bases de l'approche statistique et les idées à l'origine de cette approche (Verdu, 1995).

L'intérêt principal de cette théorie statistique est d'accéder à une relation de comportement à partir d'une description portant sur les mécanismes de déformation d'une chaîne flexible. L'analyse commence donc par la modélisation d'une chaîne macromoléculaire isolée.

Le modèle le plus simple, à la base de l'approche dite gaussienne, considère la macromolécule comme un ensemble de n segments rigides reliés entre eux librement (rotules)

sans tenir du volume exclu – positions de chaîne non accessible physiquement du fait des angles de valence et de l'encombrement stérique.

Cette approche s'intéresse à la probabilité $p(x,y,z)$ de trouver un bout B de la chaîne dans un volume dV , l'autre extrémité A de la chaîne étant supposée fixée à l'origine du repère cartésien (Figure 1-17). Cette probabilité est considérée comme étant proportionnelle au nombre de conformations accessibles à la position de coordonnées (x,y,z) , ce qui donne après calculs une distribution gaussienne (Kuhn, 1934), (Kuhn, 1936), (Guth *et al.*, 1934) :

$$p(x, y, z) = \frac{b^3}{\pi^{3/2}} \exp(-b^2(x^2 + y^2 + z^2)) \quad (1-5)$$

avec $b^2 = \frac{3}{2nl^2}$

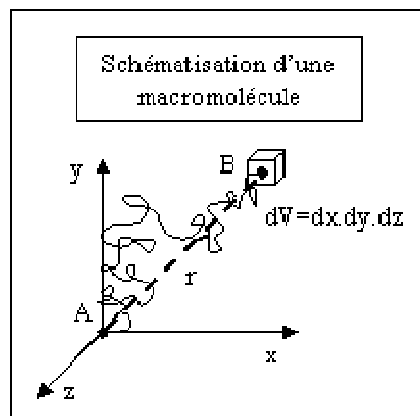


Fig. 1-17: paramétrage associé à la modélisation

Nous pouvons remarquer que cette probabilité ne dépend que la distance $r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$ entre bouts de chaîne. Elle est donc maximale quand les deux bouts de chaînes sont confondus, ce qui conforte la notion de pelote statistique.

Il faut ajouter que cette approche statistique n'est valide que tant que la chaîne n'est pas fortement étirée :

$$r \ll nl \quad (1-6)$$

La statistique de Boltzmann, définit l'entropie d'un système comme étant proportionnelle au logarithme du nombre d'états (microscopique) accessibles. Dans notre cas, le nombre d'états accessibles est le très grand nombre de configurations de la chaîne relié à la probabilité p . Et l'entropie d'une chaîne isolée s'écrit alors :

$$s = k \ln(p(x, y, z)dV) = c - kb^2r^2 \quad (1-7)$$

où c est une constante, et k la constante de Boltzmann.

De cette dernière expression, on peut alors aisément déduire la correspondance entre force appliquée à la chaîne et la position r de son extrémité. Le raisonnement effectué par Treloar est basé sur une approche thermodynamique classique, où les variables d'états sont la température et la longueur de la chaîne en supposant le processus de déformation réversible. En supposant que longueur de chaîne r et force exercée f sur la chaîne sont deux variables conjuguées, on obtient classiquement lors d'un chargement isotherme :

$$f = \left(\frac{\partial e}{\partial r} \right)_T - T \left(\frac{\partial s}{\partial r} \right)_T \quad (2-8)$$

où e est l'énergie interne de la chaîne. Si l'on suppose maintenant que l'énergie ne dépend pas de l'allongement d'une chaîne macromoléculaire, c'est-à-dire que les changements de conformations ne mettent en jeu aucune liaison intermoléculaire, alors, on peut montrer que l'énergie interne peut s'écrire comme une fonction unique de la température (comme un gaz parfait) et que la force a pour expression :

$$f = -T \left(\frac{\partial s}{\partial r} \right)_T = 2kTb^2r \quad (2-9)$$

En conclusion, une chaîne macromoléculaire se comporte comme un ressort linéaire en T et r , cette loi est souvent assimilée à une loi de Hooke, en notant que désormais il y a une dépendance de la raideur avec la température.

Pour passer de la modélisation du comportement d'une chaîne isolée à celle du réseau, nous allons supposer que :

- la chaîne précédemment étudiée est formée par le segment de molécules entre deux nœuds de réticulation successifs.
- le réseau contient N chaînes par unité de volume.
- à l'état non déformé, la distance moyenne entre deux bouts de chaînes du réseau $\sqrt{r_0^2}$ est la même que la distance entre les deux extrémités d'une chaîne qui ne serait pas dans le réseau (Figure 1-18).
- la déformation est isochore,
- la déformation du réseau est affine : les points de réticulations/jonctions bougent lors de la déformation comme s'ils appartenaient à un "milieu continu élastique". L'élongation de chaque chaîne suivant la direction x , par exemple, s'identifie à celle du milieu élastique équivalent. Cette hypothèse a été confirmée par James (James *et al.*, 1943).
- l'entropie du réseau est la somme des entropies de chaque chaîne du réseau comme définie précédemment.

Cette dernière hypothèse revient à dire que le réseau de chaînes a un comportement gaussien. Au-delà d'un certain niveau de déformation, cette approche ne pourra plus être retenue, et on aura alors recours aux théories non-gaussiennes.

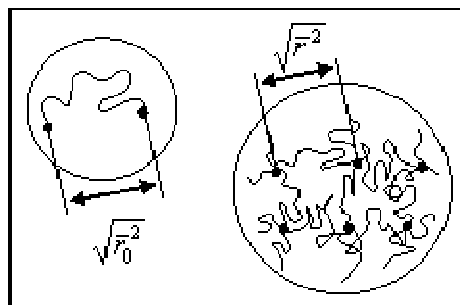


Figure 1-18: mise en évidence de l'hypothèse 2

Sous ces hypothèses précédentes, l'entropie d'un réseau de N macromolécules peut s'écrire :

$$\Delta S = -\frac{1}{3} Nk(\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3) \quad (2-10)$$

En tenant compte de l'hypothèse d'incompressibilité et en supposant comme pour une chaîne macromoléculaire que l'énergie interne du réseau ne dépend pas de son élongation, une expression des contraintes principales peut alors être déduite de l'expression précédente de l'entropie. Par exemple, dans le cas d'un essai de traction dans la direction 1 et en supposant le matériau isotrope (du fait de la répartition aléatoire des chaînes dans le réseau), on a :

$$\sigma_{11} = G(\lambda_1^2 - \lambda_1^{-1}) \text{ avec } G = NkT \quad (2-11)$$

Cette relation de comportement, physiquement motivée, ne fait apparaître qu'un seul "paramètre" G , dont on peut montrer qu'il s'identifie à un module de cisaillement. En effet, si l'on se place dans le cas d'une sollicitation de cisaillement, le modèle de comportement se réduit à un modèle hookéen. Par ailleurs, on peut montrer que le module G peut s'exprimer en fonction des caractéristiques des chaînes :

$$G = NkT = \frac{\rho N}{M_c} kT \quad (1-12)$$

où N est le nombre d'Avogadro, M_c la masse molaire du tronçon de chaîne compris entre deux points de réticulation.

Ce que l'on écrit généralement :

$$G = \frac{\rho RT}{M_c} \quad (1-13)$$

où $R = N k$ représente la constante des Gaz Parfaits.

Ce modèle gaussien ne fait intervenir qu'une seule constante, ce qui facilite son identification. De plus, cette "constante" fait intervenir explicitement la température absolue T ; toute description thermodynamique devrait donc en tenir compte que ce soit au niveau de l'écriture des lois d'état ou de la construction du bilan d'énergie.

Enfin, comme nous l'avons signalé de prime abord, cette approche considère que les macromolécules composant le réseau n'interagissent pas entre elles, on parle souvent de

réseau fantôme (Flory *et al.*, 1943)). Or, pour prendre en compte les contraintes topologiques (enchevêtrements mobiles), d'autres approches ont été développées.

Nous pouvons ainsi être amenés à nous intéresser à une formulation plus fine encore du comportement d'un réseau composé de macromolécules avec une extensibilité limitée, et prise en compte des contraintes topologiques des chaînes

1.3.4. Raffinements de l'approche phénoménologique

1.3.4.1. Prise en compte de l'extensibilité limitée des chaînes

Gent (Gent, 1996) propose une nouvelle forme de potentiel hyperélastique rendant compte de l'extensibilité limitée des chaînes par un durcissement tendant vers l'infini aux fortes elongations. L'intérêt principal de ce modèle est le faible nombre de constantes qu'il fait intervenir (l'extension maximale et le module d'élasticité). Par ailleurs, la forme de potentiel est simple et est donc facilement applicable à n'importe quel type de sollicitation.

On citera encore le travail de Horgan (Horgan *et al.*, 2003) qui utilisent le potentiel précédent et qui rendent compte par ailleurs de la très faible compressibilité du matériau.

1.3.4.2. Prise en compte de l'inversion thermoélastique

Chadwick (Chadwick *et al.*, 1984) rappellent que les modèles entropiques ont une validité limitée concernant les effets d'inversion thermoélastique. Aussi ils proposent une modification du cadre élastique entropique. Cette élasticité entropique modifiée, comme ils la nomment, est basée sur une hypothèse d'énergie interne se décomposant comme la somme d'une énergie interne uniquement fonction de la température (cas du comportement entropique) et d'une énergie interne fonction uniquement du gradient de transformation (cas du comportement thermoélastique). Ogden (Ogden, 1987) se place aussi dans ce cadre pour analyser à la fois, les changements de volume et l'influence de la contribution de l'élasticité d'origine énergétique sur le tenseur des contraintes. Sans rentrer dans les détails de la modélisation, Holzapfel (Holzapfel *et al.*, 1996) utilisent un potentiel dérivé de celui d'Ogden afin de simuler numériquement l'inversion thermoélastique. Les résultats obtenus sont indiqués Figure 1-19.

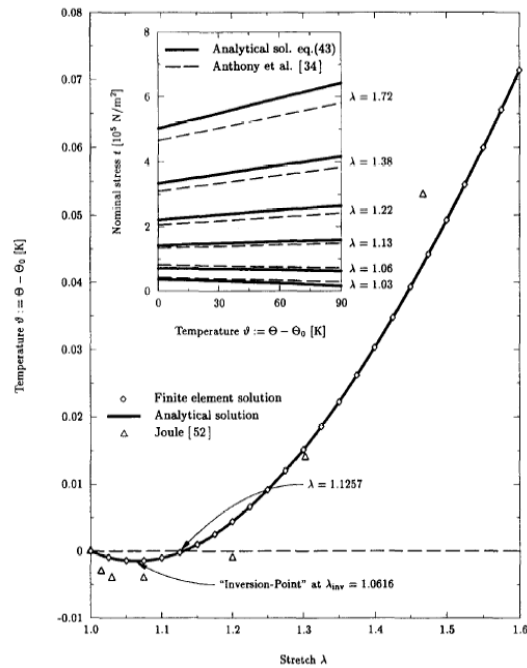


Fig. 1-19 : modélisation de l'inversion thermoélastique par (Holzapfel *et al.*, 1996)

Ce modèle traduit donc bien les phénomènes d'inversion. Mais les points suivants sont à signaler : tout d'abord, tous les auteurs signalent le manque de données expérimentales pour faire dialoguer expériences et simulations numériques. Dans le cas précédent, les données expérimentales sont celles de Joule obtenues en 1857, et de (Anthony *et al.* 1942) en 1942. Enfin, s'agissant de modèles élastiques, l'état thermodynamique est classiquement décrit par les variables d'état température et déformation.

1.3.4.3. Prise en compte de cristallisation

Tout d'abord, on pourra citer l'approche de Negahban (Negahban, 2000) qui tente de modéliser dans un cadre thermomécanique les phénomènes associés à la cristallisation dans les caoutchoucs. Sans rentrer dans les détails, la cristallisation n'est ici envisagée qu'à basse température et à contrainte nulle et le modèle développé ne cherche pas à décrire la cristallisation se produisant lors d'un processus de déformation comme montré par Toki (Toki *et al.*, 2000). Par ailleurs, cette approche prend en compte les phénomènes thermiques ainsi que l'influence de la température sur le comportement global du matériau. Toutefois, il convient de signaler que chaque modèle développé n'est utilisé que dans le cas d'essais isothermes. Il ne tient pas compte, non plus, de la nature couplée des relations de comportement (*cf.* comportement entropique).

1.3.4.4. Liens entre approches phénoménologiques et statistiques

Les approches phénoménologiques et statistiques ont été historiquement développées de façon indépendantes. Plusieurs auteurs ont toutefois tenté de rapprocher ces deux grandes classes de

modèle. On peut citer par exemple Treloar (Treloar, 1975) qui rappelle que la théorie gaussienne isotherme est un cas particulier de la théorie de Mooney, en l'absence de cisaillement.

Par ailleurs, Fried (Fried, 2002) réalise une interprétation des potentiels de Mooney-Rivlin en terme de théorie moléculaire statistique. Après avoir rappelé la forme du potentiel de Mooney-Rivlin-Saunders, il propose une approche statistique, basée pour les fondements sur l'approche gaussienne, qui donne un potentiel énergie libre ayant une forme identique aux potentiels de Mooney ou Rivlin-Saunders.

1.3.4.5. Hystérésis et viscoélasticité

Une dernière classe de modélisations rencontrées dans la littérature est celle qui cherche à rendre compte des phénomènes hystériques (à savoir hystérésis et effet Mullins). Généralement l'hystérésis mécanique est considérée comme liée à des phénomènes dissipatifs, et, dans les matériaux polymères, des phénomènes principalement viscoélastiques.

Les modèles rhéologiques qui décrivent ces comportements sont basés sur l'introduction de variables internes dont les cinétiques font intervenir des temps caractéristiques dits de relaxation (Biot, 1945), (Sidoroff, 1974). Cette approche envisage les phénomènes hystériques comme des phénomènes purement visqueux. Dans ce sens, l'aire d'hystérésis, associée à un cycle thermodynamique, s'identifie à la partie dissipée du travail des efforts intérieurs.

1.4. Le matériau de l'étude : "le" caoutchouc naturel

1.4.1. De la matière brute au matériau industriel

Nous avons choisi, pour cette étude, de nous intéresser au caoutchouc naturel (NR) pour sa capacité à cristalliser sous contrainte (Koyama, 2001). Comme nous l'avons signalé en introduction, il est obtenu à partir de latex de l'Hévéa Brasiliensis par un procédé de saignée.

1.4.1.1. Le latex

Dans ce latex, est constitué de globules de caoutchouc en suspension dans une solution aqueuse (Soustelle, 1955). Ces globules, de l'ordre de 37% en volume apparaissent, Figure 1-

20, blancs, sphéroïdes, ovoïdes ou piriformes de dimension du micromètre. L'extraction du caoutchouc est réalisée par coagulation à l'aide d'une solution acide. On obtient ainsi une masse spongieuse qui est laminée, lavée et séchée en plaques. A l'état pur, le caoutchouc se présente comme une masse translucide, incolore ou jaune. C'est alors un mauvais conducteur de chaleur et d'électricité.

Ce mélange est mis en forme avant la vulcanisation. On utilise des procédés classiques en mis en œuvre des matières plastiques : moulage, extrusion ou calandrage.



Fig. 1-20 Observation au microscope du latex : concentration de masse de caoutchouc de 37% dans une suspension aqueuse (Soustelle, 1955)

1.4.1.2. La vulcanisation

A l'état cru, comme nous l'avons vu, le caoutchouc ne présente pas de liaisons fortes entre chaînes ; les chaînes peuvent glisser les unes par rapport aux autres et le matériau peut s'écouler. Le but de la vulcanisation est de créer des liaisons covalentes entre les chaînes macromoléculaires. La présence de ces nœuds de réticulation va permettre de constituer ainsi un réseau tridimensionnel. C'est cette opération essentielle qui donne à l'élastomère ses propriétés mécaniques. Plus le matériau sera réticulé plus il sera rigide, et nous pouvons obtenir, pour des taux de réticulation très élevés un matériau à très haut module comme l'ébonite. Nous pouvons schématiquement représenter l'influence du taux de réticulation sur les propriétés mécaniques Figure 1-21. Actuellement le principal agent de réticulation utilisé est le soufre.

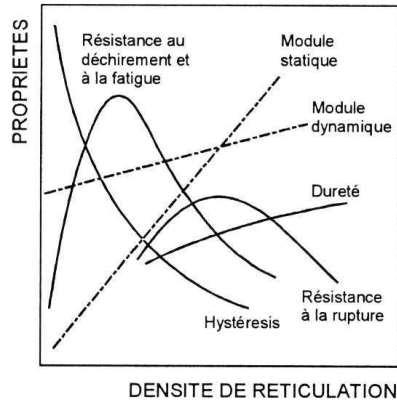


Fig. 1-21 : taux de réticulation et propriétés mécaniques (Bouchereau , 1997)

Pour optimiser le temps de production, on emploie des accélérateurs, essentiellement organiques tels que les dithiocarbamates, thiurames, thiazoles ou autres sulfénamides. Ces accélérateurs, outre la diminution du temps de vulcanisation, permettent de limiter la quantité de soufre introduite, d'augmenter la stabilité dans le temps et de diminuer la température de vulcanisation autorisant ainsi l'utilisation d'une multitude de pigments de coloration. De plus, la combinaison de certains de ces accélérateurs permet de décupler l'effet de chacun d'eux pris individuellement.

En général, les accélérateurs nécessitent l'adjonction d'oxydes pour développer toute leur activité. L'activateur le plus couramment rencontré, car le plus efficace, est l'oxyde de zinc ZnO. La solubilité naturelle très faible de l'oxyde de zinc dans les élastomères est améliorée par l'adjonction d'acides gras, en l'occurrence, l'acide stéarique dans notre cas.

1.4.1.3. Additifs

Comme dans la plupart des polymères industriels, les élastomères sont transformés avec différents adjuvants qui peuvent être :

des charges : Les charges ont pour effet d'améliorer de nombreuses propriétés mécaniques (contrainte à rupture, résistance à l'abrasion) et chimiques (vieillissement). L'utilisation d'un seul type de charge ne permettant pas d'optimiser l'ensemble des caractéristiques, des charges de différentes natures sont utilisées, leur choix et leur proportion faisant largement partie du savoir-faire des caoutchoutiers. L'effet des différentes charges a donné lieu à de nombreuses études (Dannenberg, 1975), (Dannenberg, 1982), néanmoins les

mécanismes de renforcement ne sont pas encore identifiés. On évoque généralement l'adhésion charge-matrice qui augmenterait la raideur en diminuant la mobilité moléculaire. Ces charges sont généralement des noirs de carbone, des carbonates de calcium, des kaolins, du talc, ou de l'oxyde de zinc mentionné précédemment.

des plastifiants : Leur action consiste à favoriser les mouvements moléculaires à augmenter ainsi la facilité de mise en œuvre des produits.

des stabilisants : Ces agents ont pour rôle d'éviter toute dégradation prématurée de l'élastomère. Les principaux acteurs de vieillissement chimique sont l'oxygène et l'azote. Les antioxydants et "antiozonants" agissent en fixant plus rapidement l'oxygène et l'ozone que la macromolécule. Les rayons ultra-violetts peuvent aussi provoquer une dégradation importante des matières plastiques mais le noir de carbone généralement présent dans les élastomères les protège efficacement.

On le voit, les caractéristiques d'un élastomère peuvent varier d'un produit à l'autre, aussi allons-nous présenter rapidement dans ce qui suit, le matériau de notre étude.

1.4.2. Structure et propriétés chimiques

Le caoutchouc naturel est un assemblage en chaîne de molécules d'isoprène. La structure chimique de motif du caoutchouc est le polyisoprène à longue chaîne stéréorégulière de conformation 1.4 cis (Figure 1-22). Par exemple, le latex de l'*hévéa brasiliensis* a plus de 98% de poly cis-isoprène.

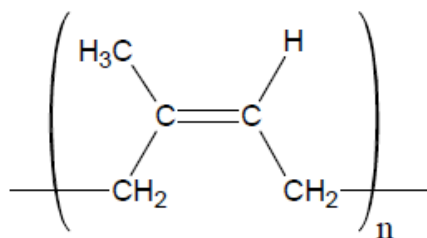


Fig. 1-22 Polyisoprène 1.4 cis

La double liaison ainsi que le groupement α -methyl constituent des groupes réactifs pour la réaction de vulcanisation avec le soufre. Mais cette double liaison est aussi un site privilégié pour d'autres réactions comme des dégradations par l'oxygène ou l'ozone déjà mentionné.

Du fait de sa stéréorégularité, le caoutchouc naturel peut présenter une forme cristalline sous l'effet de la température ou de la déformation.

Pour terminer ce chapitre introductif nous donnons la composition du mélange qui a permis d'obtenir le matériau utilisé dans cette étude (Tableau 1.1).

Ingrédients	Quantités
Caoutchouc naturel	100
Oxyde de zinc	9.85
Antioxydant	2
Plastifiant	3
Soufre	3
Acide stéarique	3
Accélérateurs	4

Tab. 1.1 : Composition du matériau étudié.

Les quantités sont données en pce (pour cent parties d'élastomère en masse)

Nous avons choisi de prendre un caoutchouc naturel avec le minimum d'adjuvant permettant une transformation dans de bonnes conditions, ceci afin de minimiser les interactions entre constituants et propriétés mécaniques.

Chapitre 2 – Cadre thermomécanique

Dans ce chapitre nous présentons le cadre théorique retenu, nécessaire à l'analyse énergétique de comportement des élastomères. Le rôle de la température sur le comportement des polymères en général et des élastomères en particulier a été évoqué à de nombreuses reprises lors de l'analyse bibliographique du précédent chapitre. L'influence de la température sur le comportement de ces matériaux et le caractère révélateur des variations de température induites par le processus de déformation justifient donc, ici, la mise en place d'un cadre thermomécanique d'analyse du comportement des élastomères.

Concernant les aspects mécaniques, on utilisera les résultats classiques de la Mécanique des Milieux Continus sollicités en grandes transformations. Ce cadre ne sera que brièvement évoqué ici et on renvoie le lecteur intéressé aux ouvrages de références de (Germain, 1973), (Rougée, 1997), (Salençon, 2007).

Concernant les aspects thermodynamiques, le caractère potentiellement dissipatif des processus étudiés (comme tout processus physique) conduit à utiliser les concepts et résultats de la Thermomécanique des Processus Irréversibles (T.P.I) du proche équilibre (axiome de l'état local) qui permettra d'introduire un nombre fini de variables d'état dites internes, servant à décrire et récapituler, à une échelle mésoscopique, la complexité et la diversité des mécanismes microstructuraux accompagnant la déformation (Callen, 1985) (Germain, 1973).

Nous utiliserons plus particulièrement le formalisme des Matériaux Standards Généralisés proposé par (Halphen & Nguyen, 1975), et plusieurs fois repris, (Germain *et al.*, 1983), (Coirier, 2001). Ce formalisme permettra de définir sans ambiguïté les différents termes du bilan d'énergie, et de rendre compte des effets dissipatifs et des mécanismes de couplage. On a pu voir que les modèles de la littérature, qu'ils tiennent compte d'une élasticité classique (énergétique) ou d'une élasticité entropique, s'appuient tous sur des hypothèses thermodynamiques importantes dont l'adéquation à tel ou tel matériau élastomère mérite d'être contrôlée expérimentalement.

L'*inversion thermoélastique*, par exemple, observée sur ce type de matériau et interprétée par certains comme une élasticité non linéaire, associée aux effets «énergétiques» et aux effets «entropiques», dépendant à la fois de la déformation et de la température, mérite d'être analysée en s'appuyant non seulement sur des mesures calorimétriques obtenues par des techniques modernes d'investigation expérimentale, mais encore en s'appuyant sur un cadre thermomécanique d'interprétation apte à rendre compte des effets dissipatifs et/ou de couplage.

Dans ce qui suit, on rappelle donc le cadre théorique d'analyse et d'interprétation retenu – celui des Matériaux Standard Généralisés – pour lequel les lois de comportement sont déduites de deux potentiels : un potentiel énergie libre dont dérivent les lois d'état traduisant les propriétés des états d'équilibre, et un potentiel de dissipation, dont dérivent les lois d'évolution et qui précisent la nature dissipative de ces mécanismes d'évolution.

2.1. Rappels de Mécanique des Milieux Continus

Cette courte partie a pour but de rappeler les notions de base utiles pour la suite de ce travail. Dans un premier temps, on fera quelques rappels sur la cinématique des milieux continus, en précisant la mesure de déformation qui sera utilisée dans le dépouillement des essais mais aussi la mesure de vitesse de déformation. On rappellera ensuite quelques notions élémentaires de sthénique, nécessaires pour définir l'expression de la puissance des efforts intérieurs et donc de l'énergie de déformation qui entre dans la construction du bilan d'énergie. Tous ces résultats, classiques, sont issus d'ouvrages de référence comme (Germain, 1973), ou d'articles (Sidoroff, 1982).

2.1.1. Cinématique d'un milieu continu

Soit un milieu continu Ω et un point M de ce milieu. On étudie le mouvement de celui-ci dans le référentiel galiléen R_0 muni d'une base $(e_i)_{i=1,2,3}$. On notera respectivement Ω_0 et M_0 la configuration de référence et la position de ce point à cet instant. Lors d'une transformation, le système matériel passe de sa configuration initiale à la configuration actuelle par l'application

$$f : (M_0, t) \rightarrow M \quad (2-1)$$

Si l'on note $\bar{X} = \overline{OM_0}$ la position de M_0 dans R_0 et $\bar{x} = \overline{OM} = f(\bar{X}, t)$ la position de M , on peut caractériser le mouvement relatif des particules matérielles par l'application linéaire tangente \underline{F} , appelée aussi gradient de la transformation, telle que :

$$\underline{d\bar{x}} = \frac{\partial f(\bar{X}, t)}{\partial \bar{X}} \cdot \underline{d\bar{X}} = \underline{F}(\bar{X}, t) \cdot \underline{d\bar{X}} \quad (2-2)$$

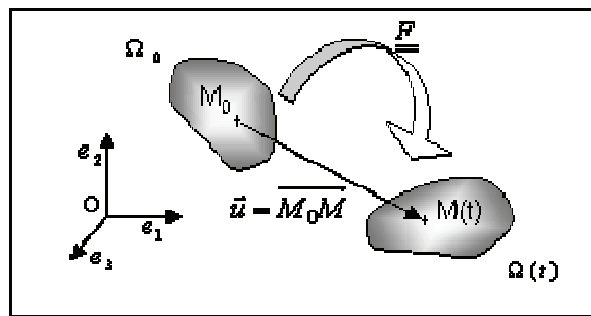


Figure 2-1: représentation schématique de la transformation d'un milieu continu

2.1.1.1. Mesure de déformations

Classiquement, à partir de l'analyse des variations de longueur et d'angle de deux fibres infinitésimales $d\bar{X}$ et $d\bar{Y}$, on introduit :

- Le tenseur des déformations de Green-Lagrange : $\underline{L} = \frac{1}{2}(\underline{C} - \underline{I})$ où $\underline{C} = \underline{F}^T \underline{F}$ est le tenseur des dilatations (tenseur de Cauchy Green droit),

- Le tenseur des déformations d'Almansi-Euler : $\underline{E} = \frac{1}{2}(\underline{I} - \underline{B}^{-1})$ où $\underline{B} = \underline{F} \underline{F}^T$ est le tenseur de Cauchy Green gauche. Hill a généralisé les mesures de déformation en posant :

$$\left| \begin{array}{l} \underline{e}_\alpha = \frac{1}{\alpha}(\underline{U}^\alpha - \underline{I}) \text{ et } \underline{e}_\alpha = \frac{1}{\alpha}(\underline{V}^\alpha - \underline{I}) \text{ avec } (\alpha \neq 0) \end{array} \right. \quad (2-3)$$

$$\left| \begin{array}{l} \underline{\underline{e}}_0 = \log(\underline{\underline{U}}) \text{ et } \underline{\underline{e}}_0 = \log(\underline{\underline{V}}) \end{array} \right. \quad (2-4)$$

Les tenseurs $\underline{\underline{U}}$ et $\underline{\underline{V}}$ correspondent aux dilatations dans les configurations lagrangienne et eulérienne, définies respectivement par $\underline{\underline{U}}^2 = \underline{\underline{F}}^T \underline{\underline{F}}$ et $\underline{\underline{V}}^2 = \underline{\underline{F}} \underline{\underline{F}}^T$. La mesure de déformation logarithmique e_0 est la déformation de Hencky ; c'est elle qui sera essentiellement retenue dans la suite de ce travail pour les raisons suivantes. Elle est particulièrement bien adaptée aux mesures expérimentales que nous allons mettre en oeuvre. C'est une mesure qui conduit aussi à une décomposition additive des déformations (comme dans le cas HPP) si l'on s'intéresse à des cas de déformation triaxiale homogène définie par :

$$\underline{\underline{F}} = \begin{bmatrix} \lambda_1 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_2 & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_3 \end{bmatrix} \quad (2-5)$$

Il peut donc être intéressant d'utiliser une mesure logarithmique lorsque l'on cherche à étendre aux grandes transformations des modèles écrits en HPP au sens où une décomposition multiplicative du gradient de déformation (Mandel, 1966), (Lee, 1969), (Sidoroff, 1982) pourra être associée à une décomposition additive de la déformation. Compte tenu des "très" grandes déformation que peuvent accepter ces matériaux, les caoutchoutiers utilisent, plutôt que la déformation, le concept d'élongation dans une direction donnée qui correspond ici à une des valeurs principales $(\lambda_i)_{i=1,2,3}$.

2.1.1.2. Vitesse de déformation

Si on cherche à calculer la dérivée par rapport au temps d'une fibre matérielle $d\bar{x}$, on fait apparaître le tenseur eulérien $\underline{\underline{G}}$ tel que $d(d\bar{x})/dt = \underline{\underline{G}} d\bar{x}$. On définit alors le taux de déformation $\underline{\underline{D}}$, partie symétrique de $\underline{\underline{G}}$, et le taux de rotation $\underline{\underline{W}}$, sa partie antisymétrique. Il est intéressant de préciser que dans le cas d'une déformation triaxiale homogène (comme définie précédemment), on a : $\underline{\underline{\dot{e}}}_0 = \underline{\underline{D}}$. Ceci justifie une fois de plus le recours aux mesures de déformation de Hencky par les simplifications qu'elle engendre.

Naturellement des mesures « mixtes » ou « lagrangiennes » de la vitesse de déformation peuvent être définies en fonction des besoins. Il convient d'être prudent dans le cadre des grandes transformations, dans la mesure où mis à part le cas des déformations logarithmiques pour des transformations, où la partie antisymétrique du tenseur gradient de vitesse \underline{W} reste nulle, la dérivée par rapport au temps du tenseur de déformation ne donne pas une vitesse de déformation compatible avec les classiques tenseurs des contraintes de Cauchy et Piola-Kirchoff I et II, pour assurer la conservation de la puissance massique des efforts intérieurs.

2.1.2. Sthénique d'un milieu continu

La sthénique est à la description des efforts, ce que la cinématique est à la description du mouvement. Pour traduire les effets à très courte distance induits par les efforts de liaison régnant au sein d'un milieu continu (liaisons électriques, chimiques, massiques, ..), on introduit traditionnellement une densité de forces surfaciques \vec{df} s'exerçant sur un élément de surface dS de normale sortante \vec{n} du milieu continu dans sa configuration actuelle $\Omega(t)$. En se basant sur les travaux de Cauchy, on introduit alors le tenseur des contraintes de Cauchy $\underline{\sigma}$ tel que :

$$\vec{df} = \vec{T}(M, \vec{n})dS = \underline{\underline{\sigma}}(M) \cdot \vec{n}dS \quad (2-6)$$

Le tenseur $\underline{\underline{\sigma}}$ est un tenseur du second ordre, symétrique, eulérien.

Il peut être intéressant d'avoir l'expression de ces forces dans la configuration de référence (pour l'expression des puissances des efforts intérieurs, par exemple ou dans le cas des grandes transformations). Pour cela, on introduit un effort \vec{df}_0 s'exerçant sur la configuration initiale Ω_0 telle que :

$$\vec{df}_0 = \underline{\underline{S}} \cdot \vec{N}dS_0 \quad (2-7)$$

avec \vec{N} normale sortante à l'élément de surface dS_0 définie dans la configuration initiale. On note $\underline{\underline{S}}$ est le second tenseur des contraintes de Piola-Kirchhoff. Il est Lagrangien (par construction), symétrique et du second ordre.

2.1.3. Equation du mouvement et puissance des efforts intérieurs

On suppose que le milieu continu Ω est soumis à une densité volumique d'effort \vec{f}_d , et sur sa surface frontière $\partial\Omega$ à une densité surfacique d'effort \vec{f}_s .

L'écriture de l'équilibre d'un élément de volume ou du principe des puissances virtuelles conduit à l'équation du mouvement suivante :

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{div}(\underline{\underline{\sigma}}) + \vec{f}_d = \rho \vec{u} \text{ dans } \Omega \\ \underline{\underline{\sigma}} \cdot \vec{n} = \vec{f}_s \text{ sur } \partial\Omega \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} (2-8) \\ (2-9) \end{array}$$

où \vec{u} est le vecteur accélération. On introduit, ci-après, deux expressions possibles de la puissance spécifique des efforts intérieurs, selon la configuration choisie (ici, respectivement lagrangienne puis eulérienne) comme étant :

$$p_{\text{int}} = - \frac{S : \dot{L}}{\rho_0} = - \frac{\sigma : D}{\rho} \quad (2-10)$$

où ρ_0 et ρ sont respectivement les masses volumiques du milieu dans la configuration de référence et à l'instant courant t . Dans la suite, plutôt que de travailler avec la puissance spécifique des efforts intérieurs, le taux d'énergie volumique de déformation w'_{def} sera préférentiellement utilisé dans la construction du bilan d'énergie. Le symbole ' signifie que ce taux d'énergie (puissance) dépend du chemin suivi (i.e. ici, l'énergie de déformation n'est pas une fonction d'état). On écrira classiquement :

$$w'_{\text{def}} = \underline{\underline{\sigma}} : \underline{\underline{D}} \quad (2-11)$$

2.2. Thermodynamique des Processus Irréversibles

2.2.1. Prise en compte des effets thermiques

Une hypothèse de travail souvent rencontrée dans la littérature est le caractère isotherme des essais mécaniques quasi statiques. Le qualificatif de «quasi-statique» doit être bien pris ici au sens mécanique du terme, c'est-à-dire au sens où l'on néglige les quantités d'accélération. Dans ce qui suit, nous envisagerons des essais quasi-statiques de traction monotone, ondulée, ou cyclique autour d'une valeur moyenne non nulle.

Concernant le caractère isotherme de l'essai, il convient toutefois de signaler qu'à l'aide de capteurs de température (thermocouples, capteurs infrarouges), on est désormais capable de mesurer les (souvent) faibles variations de température induites par la déformation.

Cependant, ces mesures de variations de température sont souvent négligées supprimant de l'écriture des lois de comportement tout effet thermique. Evidemment, cette attitude simplifie notablement le cadre théorique et facilite l'analyse expérimentale dans la mesure où plus aucun moyen de mesure de température n'est nécessaire, moyen souvent onéreux si une bonne précision est recherchée et toujours d'emploi délicat.

Cependant si l'on raisonne non plus en termes de variation de température mais en termes d'énergie mise en jeu lors de l'essai, on constate alors que les chaleurs mises en jeu ne sont pas toujours négligeables, si on les compare à l'énergie mécanique fournie pour déformer le matériau. Dans certaines circonstances même, (Chrysochoos *et al.*, 2003), la chaleur mise en jeu peut être bien plus élevée que l'énergie de déformation, le matériau « puisant » alors dans sa propre énergie interne pour assurer l'équilibre énergétique. En conséquence, l'hypothèse d'essai isotherme n'est pas toujours bien adaptée si l'on cherche à caractériser convenablement le comportement thermomécanique des matériaux et si l'on souhaite que les modèles comportementaux mis en place reproduisent quantitativement le bilan d'énergie associé au processus de déformation.

Dans le cas des élastomères, on a vu dans le précédent chapitre qu'à faible niveau de déformation, les variations de température mises en jeu peuvent être très faibles (de l'ordre de quelques millièmes de degrés). Nous montrerons cependant par la suite que ce sont ces variations qui permettront de valider ou non la présence de mécanismes de couplage. Par

ailleurs, pour des matériaux à forte dépendance à la température, la prise en compte et la mesure des variations de température peut devenir un atout majeur dans la compréhension des phénomènes dissipatifs et de couplage mis en jeu.

La prise en compte de ces variations de température dans l'écriture de lois de comportement et du caractère possiblement dissipatif des transformations mécaniques nécessite la mise en place d'un cadre thermodynamique. Nous utilisons ici la Thermodynamique des Processus Irréversibles classique du proche équilibre (Jou, 1993).

2.2.2. Système thermodynamique - axiome de l'état local – variables d'état

Un système thermodynamique sera ici un domaine matériel, fermé, qui effectue des échanges énergétiques de type chaleur ou travail avec l'extérieur. Un milieu continu peut être considéré dans ce sens comme un système thermodynamique. A toute particule de ce système, on associe un élément de volume supposé homogène et considéré comme un sous-système thermodynamique.

L'axiome de l'état local, à la base de la TPI classique du proche équilibre postule qu'à tout instant d'une évolution, tout système hors équilibre peut être considéré comme « étant la réunion de sous systèmes homogènes et en équilibre » (Boccara, 1968).

On appelle alors processus une suite continue d'états par lequel passe le système en évolution. Si le système est hors équilibre, nous admettons qu'il peut toujours être considéré comme la réunion de sous-systèmes en état d'équilibre. On qualifie alors ce processus thermodynamique comme étant quasi-statique (au sens thermodynamique cette fois), ce qui signifie que le temps de retour à l'équilibre thermostatique de chaque élément de volume de milieu continu est infiniment plus petit que le temps caractéristique (du chargement) associé au système global.

A l'équilibre, un état thermodynamique est décrit par $n+1$ variables $(\alpha_0, \alpha_1, \dots, \alpha_n)$ indépendantes, réelles, scalaires ou tensorielles, appelées *variables d'état*, qui traduisent les caractéristiques géométrique, mécanique et physico-chimique du système considéré. Le choix de ces variables est guidé par la finesse de la description souhaitée et par la nature des phénomènes à modéliser. Parmi ces variables d'état, on distingue souvent les variables observables (*e.g.* T température absolue, ε déformation totale, ...). Dès que le matériau est le siège d'évolutions microstructurales, on est amené à considérer d'autres variables dites internes (ε_p : déformation plastique, ε_e : déformation élastique, ε_v : déformation visco-élastique,

variable d'endommagement, x_i proportion de phase i , N_i constituant i , ρ_m densité de dislocations mobiles ...).

Un processus de déformation quasi-statique d'un milieu continu (au sens mécanique) est un exemple de processus thermodynamique quasi-statique (au sens thermodynamique). Il doit donc s'opérer en accord avec les principes de la TPI dont on rappelle ci-après les principes et résultats majeurs.

2.2.3. Premier principe de la Thermodynamique

Le premier principe de la thermodynamique traduit la conservation de l'énergie d'un système. Il exprime la possibilité de transformation de l'énergie mécanique en chaleur.

2.2.3.1. Ecriture globale

Pour un système thermodynamique \mathcal{S} quelconque, on écrit que :

$$\left| \begin{array}{l} \frac{d\mathcal{E}}{dt} = W'_{\text{ext}} + Q' \\ \text{Où } \mathcal{E} = E + K \text{ représente l'énergie totale du système.} \end{array} \right. \quad (2-12)$$

Les grandeurs E , K , W'_{ext} , Q' , représentent respectivement l'énergie interne du système \mathcal{S} , l'énergie cinétique de ce milieu dans un référentiel Galiléen, la puissance des efforts extérieurs exercés sur Ω (domaine géométrique occupé par le système \mathcal{S} dans un référentiel Galiléen), le taux de chaleur reçu de l'extérieur par le domaine Ω . Ces puissances mécaniques et calorifique dépendent du chemin suivi. Elles ne dérivent donc pas d'énergies, fonctions d'état.

Le théorème de l'énergie cinétique s'écrit dans un référentiel Galiléen :

$$\left| \begin{array}{l} \frac{dK}{dt} = \dot{K} = W'_{\text{ext}} + W'_{\text{int}} \\ \text{où } W'_{\text{int}} \text{ est la puissance des efforts intérieurs à } \Omega \end{array} \right. \quad (2-13)$$

En tenant compte des équations Eqs. (2-12, 13), l'expression globale du premier principe est la suivante :

$$\frac{dE}{dt} = \dot{E} = -W'_{\text{int}} + Q' \quad (2-14)$$

Cette écriture globale du premier principe à l'avantage d'être indépendante du repère.

2.2.3.2. Ecriture locale

On suppose qu'il existe une densité massique e appelée énergie interne spécifique, telle que l'énergie interne E du système \mathcal{S} est donnée par :

$$\left| \begin{array}{l} E = \int_{\Omega} \rho e dV \\ \text{où } \rho \text{ est la masse volumique de } \mathcal{S} \end{array} \right. \quad (2-15)$$

Classiquement, on admet que le taux de chaleur reçu par le système se décompose en deux termes, l'un volumique et l'autre surfacique. Le premier correspond à la puissance calorifique générée dans le volume Ω par les actions à distance (extérieures à \mathcal{S}). On définit alors une densité volumique r . Le second prend en compte le flux de chaleur \vec{q} s'échangeant sur la frontière $\partial\Omega$ de normale extérieure \vec{n} .

$$Q' = \int_{\Omega} r d\Omega - \int_{\partial\Omega} \vec{q} \cdot \vec{n} d(\partial\Omega) \quad (2-16)$$

La puissance des efforts intérieurs W'_{int} est exprimée à partir de la quantité w'_{int} représentant la puissance des efforts intérieurs par unité de volume :

$$W'_{\text{int}} = \int_{\Omega} w'_{\text{int}} d\Omega \quad (2-17)$$

A partir des équations précédentes (2-15 à 17), du principe de conservation de la masse et du théorème de la divergence, on peut écrire l'expression locale du premier principe :

$$\rho \frac{de}{dt} = -w'_{\text{int}} + r - \text{div} \vec{q} \quad (2-18)$$

2.2.4. Second Principe de la Thermodynamique

Le second principe introduit deux nouvelles grandeurs : l'entropie, notée S , et la température absolue T , positive.

2.2.4.1. Ecriture globale

Ce principe est énoncé sous la forme d'une inégalité, appelée Inégalité Fondamentale :

$$\dot{S} \geq \int_{\Omega} \frac{r}{T} d\Omega - \int_{\partial\Omega} \frac{\vec{q} \cdot \vec{n}}{T} d(\partial\Omega) \quad (2-19)$$

Cela revient à dire que l'entropie d'un système lors d'une évolution monotherme et adiabatique (T constant sur Ω , et $Q'=0$) ne peut que croître ($dS/dt \geq 0$). Cette variation positive traduira, ici, l'irréversibilité des mécanismes accompagnant le processus de déformation.

2.2.4.2. Ecriture locale

On suppose qu'il existe une densité spécifique d'entropie, notée s , telle que :

$$S = \int_{\Omega} \rho s d\Omega \quad (2-20)$$

En utilisant à nouveau le théorème de la divergence, on obtient l'écriture locale du second principe :

$$\rho \frac{ds}{dt} - \frac{r}{T} + \text{div} \left(\frac{\vec{q}}{T} \right) \geq 0 \quad (2-21)$$

2.2.5. Inégalité de Clausius Duhem – Dissipation

En éliminant r entre le premier (2-18) et le second principe (2-21) on obtient l'expression suivante :

$$\rho \left(T \frac{ds}{dt} - \frac{de}{dt} \right) - w'_{\text{int}} - \frac{\bar{q}}{T} \cdot \text{grad}T \geq 0 \quad (2-22)$$

On pose alors généralement (e.g. Germain, 1973), $e = e(s, \alpha_j)$ pour $(j = 1, \dots, n)$ avec $\alpha_0 = s$ et α_j tels que:

$$T = \frac{\partial e}{\partial s} > 0 \quad (2-23)$$

L'inégalité $T > 0$ provient de l'hypothèse de croissance monotone de l'entropie avec l'énergie interne (Callen, 1985). Afin d'avoir une description plus adaptée, avec des variables plus accessibles expérimentalement, on définit la fonction d'état ψ , appelée énergie libre spécifique, transformée de Legendre de l'énergie interne par rapport à la variable d'état s :

$$\left\{ \begin{array}{l} \psi = e - Ts, \quad \psi = \psi(T, \alpha_j) \text{ pour } (j=1, \dots, n) \\ \text{avec } s = -\frac{\partial \psi}{\partial T} \text{ et } A_j = \frac{\partial \psi}{\partial \alpha_j} = \frac{\partial e}{\partial \alpha_j} \quad j = 1, \dots, n \end{array} \right. \quad (2-24)$$

où les α_j sont les variables complétant la description avec la température absolue T , la description d'un état d'équilibre thermodynamique. Les variables A_j sont les variables conjuguées des variables d'état α_j .

L'inégalité précédente (2-22) conduit à l'inégalité de Clausius Duhem :

$$-w'_{\text{int}} - \rho \left(\frac{d\psi}{dt} + s \frac{dT}{dt} \right) - \frac{\bar{q}}{T} \cdot \text{grad}T \geq 0 \quad (2-25)$$

soit encore,

$$-w'_{\text{int}} - \rho \frac{d\psi}{d\alpha_j} \dot{\alpha}_j - \frac{\vec{q}}{T} \cdot \text{grad}T \geq 0 \quad \text{avec } (j=1, \dots, n)$$

Le membre de gauche de l'équation précédente (2-25) représente la dissipation totale d et peut se décomposer en 2 termes :

$$d = d_1 + d_2$$

Le premier membre est appelé dissipation volumique intrinsèque d_1 :

$$d_1 = -w'_i - \rho \frac{\partial \psi}{\partial \alpha_j} \dot{\alpha}_j \quad \text{avec } (j=1, \dots, n) \quad (2-26)$$

Le second membre représente la dissipation volumique thermique d_2 :

$$d_2 = -\frac{\vec{q}}{T} \cdot \overline{\text{grad}T} \quad (2-27)$$

Classiquement (Germain, 1974), on admet que l'on a séparément :

$$d_1 \geq 0, \quad (2-28)$$

et

$$d_2 \geq 0. \quad (2-29)$$

2.2.6. Un mot sur les équations de comportement

A ce stade, les équations dont on dispose pour résoudre un problème thermomécanique sont les équations de conservation (masse, mouvement, énergie), les équations géométriques reliant les déplacements aux divers tenseurs cinématiques, et pour que le processus soit thermodynamiquement admissible, l'inégalité de Clausius-Duhem.

Les équations supplémentaires nécessaires à la résolution du problème dépendent du nombre de variables d'état choisi et sont appelées équations de comportement. Si nous considérons l'ensemble suivant de variables d'état :

- la température T
- une mesure de déformation ε
- un ensemble de variables complémentaires $\{\alpha_j, j=2, n\}$ complétant la description de l'état,

Les équations de comportement peuvent être regroupées en 2 ensembles :

- *les équations d'état*, qui relient les variables conjuguées aux variables d'état et récapitulent les propriétés des états d'équilibres :

$$\left| \begin{array}{l} s = -\frac{\partial \psi}{\partial T} \\ \frac{\sigma^r}{\rho} = \frac{\partial \psi}{\partial \varepsilon} \\ \frac{A_j}{\rho} = \frac{\partial \psi}{\partial \alpha_j} \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} (2-30) \\ (2-31) \\ (2-32) \end{array}$$

- *les équations d'évolution*, qui relient les forces thermodynamiques au flux et décrivent la nature des irréversibilités qui accompagnent la déformation. Le choix de la correspondance force-flux doit assurer la positivité de la dissipation lors de tout processus réel (en effet, la dissipation apparaît sous la forme d'une somme de produits force-flux). Le formalisme des Matériaux Standard Généralisé postule l'existence d'une fonction $\varphi(\vec{q}, \dot{\varepsilon}_{kl}, \dot{\alpha}_j)$ convexe, positive, minimale et nulle en $(0,0,\dots,0)$ telle que les lois d'évolution soient définies, lorsque φ est différentiable, par :

$$\left| \begin{array}{l} -\frac{(\text{grad}T)_i}{T} = \frac{\partial \varphi}{\partial q_i} \quad i = 1, 2, 3, \\ \sigma^{\text{ir}} = \frac{\partial \varphi}{\partial \dot{\varepsilon}} \\ X_j = -A_j = \frac{\partial \varphi}{\partial \dot{\alpha}_j} \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} (2-33) \\ (2-34) \\ (2-35) \end{array}$$

Les propriétés mathématiques du potentiel de dissipation, énoncées ci-dessus, assurent la positivité de la dissipation quelle que soit l'évolution du système. Lorsque le potentiel de dissipation φ n'est pas régulier, les outils de l'analyse convexe permettent de généraliser la notion de différentiabilité (on parle alors de sous-différentiabilité). On écrira alors quelle que soit la régularité de φ :

$$\left(-\frac{\overrightarrow{\text{grad}T}}{T}, \sigma_{kl}^{ir}, -A_j \right) \in \partial\varphi(\bar{q}, \dot{\varepsilon}_{kl}, \dot{\alpha}_j) \quad (2-36)$$

où $\partial\varphi$ est le sous-différentiel de φ .

Remarques :

1 – Avec les notations introduites ci-dessus, la dissipation s'écrit :

$$d = -\frac{q_i}{T} \frac{\partial\varphi}{\partial q_i} + \dot{\varepsilon}_{kl} \frac{\partial\varphi}{\partial \dot{\varepsilon}_{kl}} + \dot{\alpha}_j \frac{\partial\varphi}{\partial \dot{\alpha}_j} \quad \text{avec } i, k, l = 1, 2, 3 ; j = 2, \dots, p \quad (2-37)$$

La partie de la contrainte $\sigma^{ir} = \partial\varphi/\partial\dot{\varepsilon}$ est appelé « contrainte irréversible ». Elle n'est définie que lorsque la déformation ε est prise comme variable d'état. Lorsqu'elle est définie, cette partie irréversible sera non nulle, si et seulement si on suppose que des effets dissipatifs peuvent être associés à la variable d'état déformation.

2 – Les lois d'évolution, relatives aux processus dissipatifs, permettent de calculer les termes forces X_k en les reliant aux flux Y_k . Comme il a déjà été signalé, la dissipation apparaît alors comme une somme de produit force-flux, soit de façon formelle :

$$d = \sum_k X_k Y_k \geq 0 \quad (2-38)$$

Le choix de postuler l'existence d'un potentiel de dissipation, ayant de bonnes propriétés pour assurer la positivité de la dissipation, et donc d'assurer ainsi une cohérence des modèles vis-à-vis du 2nd principe de la Thermodynamique, est propre au formalisme des « Matériaux Standards ». D'autres attitudes, parfois plus anciennes et encore aujourd'hui très répandues,

existent dans la littérature. La TPI dite linéaire, suppose par exemple une dépendance linéaire entre force thermodynamique et flux :

$$X_k = \sum_m L_{km} Y_m \quad (2-39)$$

où L_{km} est une matrice dépendant des variables d'état, symétrique (relation d'Onsager) et définie positive afin d'assurer la positivité de d (Callen, 1985). Ce choix s'avère cependant insuffisant dès que le comportement du matériau devient non linéaire voire non régulier (par exemple plastique ou visco-élastique).

2.2.7. Equation de diffusion de la chaleur

Cette équation locale régit l'évolution de la variable d'état température T . Elle est obtenue par combinaison du premier et second principe de la thermodynamique, à partir du potentiel thermodynamique énergie libre spécifique ψ . Cette équation de diffusion permet d'une part de relier les effets thermiques aux effets calorifiques mais elle permet aussi de faire apparaître la nature des sources de chaleur accompagnant la déformation des matériaux. En combinant l'expression locale des deux principes de la Thermodynamique, on obtient l'équation de diffusion de la chaleur (Lemaitre *et al.*, 1985) :

$$\rho C \dot{T} + \text{div} \vec{q} = d_1 + \rho T \frac{\partial^2 \psi}{\partial T \partial \epsilon} \dot{\epsilon} + \rho T \frac{\partial^2 \psi}{\partial T \partial \alpha_j} \dot{\alpha}_j + r = w'_d + w'_{ctm} + r_e = w'_{ch} + r_e, \quad (j=2, \dots, n) \quad (2-40)$$

Dans cette expression, on a posé $C = -T \frac{\partial^2 \psi}{\partial T^2}$ représentant la chaleur spécifique à ϵ et α_j constants. Pour les polymères, cette notion de chaleur spécifique existe naturellement. Mais celle-ci peut ne correspondre pas tout à fait à la définition précédente. En effet, la définition de la chaleur spécifique dépend des variables choisies pour décrire l'état du matériau. Dans la littérature, on voit souvent des chaleurs spécifiques notées C_p ou C_v où les indices signalent simplement que les variables d'état «pression» ou «volume» sont, avec la température, les variables d'état choisies. Dans le cas de la description thermodynamique choisie ici, avec les mêmes conventions de notation, la chaleur spécifique devrait s'écrire $C = C_{\epsilon, \alpha}$.

Les différents termes constituant l'équation de la chaleur peuvent être interprétés comme suit :

- $\rho C\dot{T}$: taux d'absorption (désorption) de la chaleur qui contribue en partie à l'élévation (diminution) de température de l'échantillon.
- $\text{div}\vec{q}$: relatif aux fuites thermiques par conduction dans le milieu (dans le cas d'une transformation adiabatique, $\text{div}\vec{q} = 0$)
- $d_1 = w'_d$: puissance volumique dissipée (dissipation intrinsèque). Ce terme, comme tous les autres présents dans l'équation, est homogène à une puissance par unité de volume (W.m^{-3}). Elle est la conséquence des phénomènes irréversibles se produisant au niveau de la microstructure du matériau (viscosité, endommagement,...). Comme on l'a vu précédemment, il est positif ou nul.
- r_e : taux de chaleur volumique fourni par l'extérieur (effet joule, rayonnement,...).
- w'_{ctm} : source résultante de chaleur induite par les mécanismes de couplage thermomécanique

$$w'_{ctm} = \rho T \frac{\partial^2 \psi}{\partial T \partial \epsilon} \dot{\epsilon} + \rho T \frac{\partial^2 \psi}{\partial T \partial \alpha_j} \dot{\alpha}_j \quad (j=2, \dots, n) \quad (2-41)$$

Par exemple le terme $\rho T \frac{\partial^2 \psi}{\partial T \partial \epsilon} \dot{\epsilon} = w'_{the}$ pourra représenter la source de couplage thermoélastique, sous réserve que la déformation totale soit purement élastique. Ce terme rend compte du fait qu'un matériau sollicité en régime élastique se réchauffe lorsqu'on le comprime ou se refroidit lorsqu'il se détend.

Le terme $\rho T \frac{\partial^2 \psi}{\partial T \partial \alpha_j} \dot{\alpha}_j$ représente quant à lui une source de couplage générée par d'autres mécanismes (e.g. transformation de phase solide-solide). Par exemple dans notre cas, on verra plus tard que ce type de terme de couplage peut être associé à un « comportement

entropique ». Il conviendra cependant de contrôler expérimentalement si l'hypothèse d'une déformation totale purement élastique reste valide si l'on souhaite par ailleurs faire apparaître une thermoélasticité classique.

Dans (2-40) on a encore noté w'_{ch} la densité volumique de source de chaleur d'origine mécanique. A partir des expressions (2-33 à 2-35) sur les lois complémentaires, on obtient:

$$\rho C_{\varepsilon, \alpha} \dot{T} + \text{div} \vec{q} - r_e = w'_{ch} = \underbrace{\sigma^{ir} \dot{\varepsilon} - A_j \dot{\alpha}_j}_{d_1} + \underbrace{\left(T \frac{\partial \sigma^r}{\partial T} \dot{\varepsilon} + T \frac{\partial A_j}{\partial T} \dot{\alpha}_j \right)}_{w'_{ctm}} \quad (2-42)$$

Cette expression montre que la source globale de chaleur provient à la fois des effets de dissipation intrinsèque et des effets de couplage thermomécanique. L'importance de ces termes varie selon le type de comportement ou de sollicitation étudiée.

La réalisation de bilans d'énergie grâce à la mesure des champs de température permettra de quantifier les sources de chaleur $w'_{ch} = \rho C_{\varepsilon, \alpha} \dot{T} + \text{div} \vec{q} - r_e$ et leur évolution au cours du temps. On verra par la suite comment celles-ci nous informent sur les effets dissipatifs et de couplage mis en jeu. Cependant, pour atteindre ces sources, l'idée est d'utiliser les mesures de température fournies par un dispositif infrarouge ainsi que l'équation de la chaleur. Cette dernière fait intervenir des opérateurs différentiels qui devront être évalués numériquement lors du traitement d'image. Cette opération peut se révéler délicate (estimation de dérivées *via* des données discrètes et bruitées) et coûteuse en temps de calcul (champs de mesure). Sous certaines hypothèses que l'on va présenter dans le chapitre suivant, l'équation pourra (devra) encore être simplifiée ...

2.2.8. Bilan d'énergie lors d'un cycle charge décharge

Considérons un essai charge-décharge et notons $\mathcal{A}=(T_{\mathcal{A}}, \varepsilon_{\mathcal{A}}, \alpha_{\mathcal{A}})$ et $\mathcal{B}=(T_{\mathcal{B}}, \varepsilon_{\mathcal{B}}, \alpha_{\mathcal{B}})$ l'état thermodynamique d'un point matériel en début et fin d'essai. Construisons maintenant le bilan d'énergie dans les 3 cas suivants :

(i) $\mathcal{A} \neq \mathcal{B}$: c'est le cas général représenté schématiquement sur le diagramme de la Figure 2-2.

(ii) $\mathcal{A} \neq \mathcal{B}$ et $\varepsilon_{\mathcal{A}} = \varepsilon_{\mathcal{B}}$: ici, un cycle mécanique est associé à l'essai de charge décharge. La courbe contrainte-déformation fait apparaître une boucle d'hystérésis.

(iii) $\mathcal{A} = \mathcal{B}$: the cycle mécanique devient désormais un cycle thermodynamique.

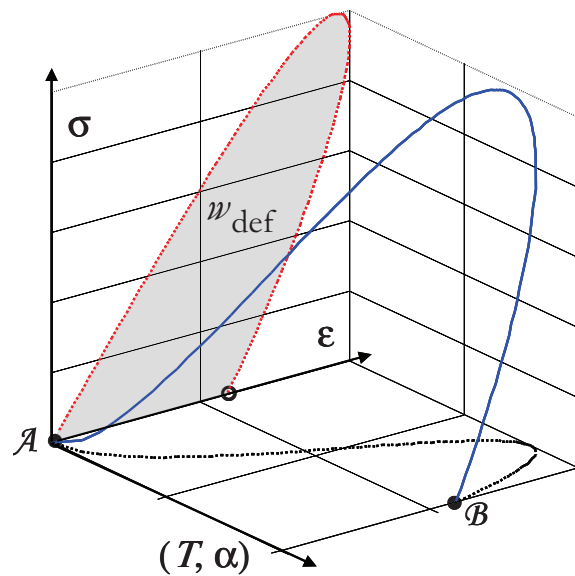


Figure 2-2 : représentation schématique d'un cycle charge-décharge ; $t_{\mathcal{B}} - t_{\mathcal{A}}$ représente la durée de l'essai.

Pour des essais quasi-statiques, le taux d'énergie de déformation est classiquement défini par (2-11) :

$$w'_{\text{def}} = \sigma : D. \quad (2-43)$$

La dissipation intrinsèque d_1 est par définition la différence entre le taux d'énergie de déformation et la somme du taux de déformation élastique w'_e et du taux d'énergie bloquée w'_b :

$$d_1 = w'_{\text{def}} - w'_e - w'_s, \quad (2-44)$$

avec :

$$w'_e + w'_s = \sigma^r : D + A_1 \dot{\alpha}_i. \quad (2-45)$$

Nous attirons l'attention du lecteur sur le fait que la correspondance systématique terme à terme entre les 2 membres de l'équation (2-45) n'est possible que dans quelques cas particuliers de modèle.

Une utilisation combinée des expressions locales des 2 principes de la Thermodynamique donne une expression alternative de l'énergie de déformation mise en jeu durant un cycle charge-décharge :

$$w_{\text{def}} = \int_{t_A}^{t_B} d_1 dt + \int_{t_A}^{t_B} (w'_e + w'_s) dt = \int_{t_A}^{t_B} d_1 dt + \int_{t_A}^{t_B} (\rho \dot{e} - \rho C_{\varepsilon, \alpha} \dot{T} + w'_{\text{the}} + w'_{\text{ctm}}) dt, \quad (2-46)$$

L'équation (2-46) montre que :

(i) Dans un cas général, l'énergie de déformation mise en jeu durant un essai de charge-charge peut se transformer en énergie dissipée, en variation d'énergie interne, en variation de chaleur stockée au sein du milieu, en chaleur induite par les mécanismes de couplage thermomécanique.

(ii) Lorsque l'essai devient un cycle mécanique, l'énergie de déformation correspond à la somme des boucles d'hystérésis.

$$w_{\text{def}} = A_h = \int_{t_A}^{t_B} \sigma_{ij} D_{ij} dt \quad (2-47)$$

Les possibilités de transformation de cette énergie prévues en (i) restent identiques dans le cas (ii).

(iii) Lorsque le cycle mécanique est aussi un cycle thermodynamique, l'énergie contenue dans les boucles d'hystérésis sont alors uniquement imputables aux effets dissipatifs et de couplage, et ce dès lors que l'on suppose constante la chaleur spécifique $C_{\varepsilon, \alpha}$.

$$w_{\text{def}} = A_h = \int_{t_A}^{t_B} d_1 dt + \int_{t_A}^{t_B} (w'_{\text{the}} + w'_{\text{ctm}}) dt \quad (2-48)$$

La forme du bilan d'énergie donne donc les conditions restrictives pour lesquelles la dissipation peut être estimée en calculant l'aire d'une boucle d'hystérésis lors d'un essai uniaxial de charge-décharge. Ceci illustre bien la nécessité qu'il y a à prendre en compte les effets thermiques afin d'en déduire les sources de chaleur et ainsi de vérifier si un cycle mécanique est aussi un cycle thermodynamique (pas de variations de l'état interne du matériau d'un cycle à l'autre) et de contrôler l'importance des effets dissipatifs devant les effets de couplage (moins il y aura de dissipation intrinsèque, moins il y aura de dégradation de la microstructure du matériau).

Chapitre 3 – Outils expérimentaux

Dans ce chapitre nous présentons les outils expérimentaux utilisés pour ce travail : machines d'essais pour solliciter le matériau (en fréquence ou en grandes élongations), dispositifs d'imagerie pour estimer les énergies mises en jeu lors de la déformation.

Les déformations subies par le matériau pouvant être d'une très grande amplitude, nous nous sommes orientés vers l'utilisation d'une technique de suivi de marqueurs pour mesurer la déformation. De plus, les variations de température du matériau induites par la sollicitation mécanique étant de très faible amplitude, nous avons dû apporter un soin particulier à la mesure thermographique (notamment sur les questions relatives à l'émissivité des éprouvettes, à l'étalonnage des détecteurs, à la prise en compte de la dérive de l'ambiante, ...) utilisée pour estimer les sources de chaleur.

3.1. Essais mécaniques

Les essais mécaniques ont été effectués sur deux types de machine d'essais : une électromécanique et une hydraulique.

La machine électromécanique, de marque MTS 810 est une machine de table, dont la traverse mobile, entraînée par une vis à billes, est guidée par deux colonnes (Figure 3-1). Cette machine permet d'appliquer de très grandes courses. Elle est donc particulièrement adaptée à la caractérisation du comportement des élastomères. Compte-tenu de la faible raideur du matériau, nous avons opté pour une cellule de force 500N. Le pilotage de la machine est assuré par le logiciel TestWorks 4®, qui permet de mettre en œuvre des essais relativement complexes, pilotés en force ou en déplacement. Cette machine a été utilisée pour réaliser tous les essais (traction monotone/alternée) à faible vitesse.



Fig. 3-1 : machine électromécanique



Fig. 3-2 : machine hydraulique MTS 810

La machine hydraulique a été utilisée pour les essais de traction alternée « en fréquence » (*i.e.* à des fréquences de 10 et 60 Hz). Comme l'illustre la Figure 3-2, il s'agit d'une machine MTS 810. Cette machine, d'une capacité de 30 kN, est normalement destinée à la caractérisation de structures « rigides ». Nous lui avons adapté une cellule de charge de faible capacité, et des mors adaptés aux élastomères pour la réalisation de ces essais. L'asservissement était assuré, au début du travail de thèse, par le système TestStar IIs® qui est maintenant remplacé par le contrôleur MTS Flex Test®. Pour des raisons de simplicité de mise en œuvre, du fait de la capacité du vérin - 25 kN - les essais « en fréquence » ont été effectués en déplacement imposé.

Le problème de la fixation de l'échantillon est particulièrement important dès que l'on travaille sur des élastomères. En effet, leur caractère fortement déformable s'accompagne d'une grande diminution de l'épaisseur de l'éprouvette en cours d'essai. Pour éviter que l'éprouvette ne glisse dans les mors, nous avons utilisé des mors auto-serrants (voir Figure 3.3). Ils possèdent un système d'excentriques et de ressorts de torsion, qui permet d'appliquer une charge constante sur l'éprouvette. Les rouleaux sont striés afin d'augmenter l'adhérence, quel que soit l'allongement imposé.



Fig. 3-3 : mors auto-serrant (d'après MTS)

3.2. Mesures cinématiques

3.2.1. Déplacements

Durant l'essai, la déformation est estimée par suivi de marqueurs. Deux caméras ont été utilisées : une caméra ATMEL Camelia 8M, et une caméra Photron V12 :

- la première est une caméra haute résolution possédant un capteur CCD de 2300×3500 (pix.)² de $10 \mu\text{m}$ de côté. Elle a été utilisée pour les essais « lents ».
- la seconde est une caméra rapide de résolution 1280×800 (pix.)² qui a été utilisée pour les essais « rapides » (*i.e.* dont la fréquence était supérieure à 10 Hz). Les deux caméras possèdent une monture Nikon, et le même objectif a été utilisé pour tous les essais.

Les marqueurs sont déposés sur la surface de l'éprouvette à l'aide d'une pointe fine trempée dans une peinture acrylique blanche. La forme initiale des marqueurs est ainsi initialement relativement régulière (voir Figure 3-4).



Fig. 3-4 : forme des marqueurs

La position du barycentre de chaque marqueur est obtenue après seuillage de l'image. Un algorithme de corrélation permet ensuite de suivre les taches associées à chaque marqueur au cours de la sollicitation.

Ces algorithmes sont basés sur l'hypothèse de conservation du flot optique entre les images initiales (de « référence ») I_r et finale I_d (« déformée »). La transformation $\Phi_M(\vec{X})$ représente la transformation matérielle d'un voisinage de la particule située initialement au point M de coordonnées \vec{X} (Bornert *et al.*, 2008) :

$$I_r(\vec{X}) = I_d(\Phi_M(\vec{X})) \quad \text{avec} \quad \vec{x} = \Phi_M(\vec{X}) \quad (3-1)$$

La grandeur \vec{x} correspond à la position dans la configuration actuelle de M .

La méthode d'inter-corrélation d'images numériques consiste à estimer la transformation matérielle Φ_M à partir des deux fonctions de répartition d'intensité lumineuse I_r et I_d .

La transformation matérielle réelle $\Phi_M(\vec{X})$ au voisinage de M est approchée par une fonction polynomiale $\varphi_M(\vec{X})$ (Lu, 00) :

$$\varphi_M(X, Y) = \begin{pmatrix} \sum_{i=0}^{d_i^u} \sum_{j=0}^{d_j^u} a_{ij} X^i Y^j \\ \sum_{i=0}^{d_i^v} \sum_{j=0}^{d_j^v} b_{ij} X^i Y^j \end{pmatrix} \quad (3-2)$$

L'algorithme se base sur la maximisation d'un critère de corrélation centré normé pour obtenir les paramètres $\varphi = (a_{ij}, b_{ij})$ du modèle de transformation :

$$C_{NCC}(\varphi) = \frac{\int_{Zc(M)} I_r(\vec{X}) I_d(\varphi_M(\vec{X})) d\vec{X}}{\sqrt{\int_{Zc(M)} I_r(\vec{X}) d\vec{X}^2} \sqrt{\int_{Zc(M)} I_d(\varphi_M(\vec{X})) d\vec{X}^2}} \quad (3.3)$$

La surface Zc (Zone de Corrélation) représente le voisinage de M sur lequel est estimée (« moyennée ») la transformation réelle $\Phi_M(\vec{X})$.

La méthode retenue ici pour obtenir l'optimum est itérative, et chaque itération comporte deux étapes. La première consiste à estimer uniquement les paramètres de translation (a_{00}, b_{00}) pour un certain nombre de points situés au voisinage de M . Pour cela, on calcule la valeur de $C_{NCC}(\varphi)$ pour des valeurs entières des paramètres de translation a_{00} et b_{00} , les autres étant fixées aux valeurs obtenues à l'itération précédente. On calcule alors les valeurs optimales de $C_{NCC}(\varphi)$ par interpolation polynomiale quadratique autour du maximum discret (Wattrisse *et al*, 2001).

Le champ de déplacement au voisinage de M est alors approximé au sens des moindres carrés par un polynôme de degré égal à celui de φ_M pour obtenir tous les coefficients (a_{ij}, b_{ij}) de la transformation.

On itère les deux étapes précédentes autant de fois que nécessaire pour atteindre la convergence. Le critère de convergence est établi sur la norme de la différence entre les déplacements calculés au point M entre deux itérations consécutives.

Compte-tenu de la faible quantité d'information contenue dans le marquage, nous sommes restreints à des fonctions constantes (*i.e.* : $d_i^u = d_j^u = d_i^v = d_j^v = 0$), et un critère de convergence de 0.1 pixel.

3.2.2. Déformations

Lors de la sollicitation, la forme initiale du marqueur peut être fortement déformée. Pour limiter les erreurs de corrélation associées à une trop grande différence entre image initiale et image finale, nous avons ainsi choisi de remettre à jour la configuration initiale à intervalles réguliers (pour des incréments de déformation de l'ordre de 5%). De cette façon il est possible de mesurer la déformation tout au long de l'essai pour des élongations supérieures à 6.

Seule la déformation axiale est estimée. Elle est calculée à partir de l'allongement relatif moyen entre les marqueurs extrêmes. Ainsi, la mesure de déformation est une mesure moyenne, pour un essai supposé homogène.

L'erreur sur l'estimation de la déformation est estimée à partir de la propagation des erreurs sur les déplacements, estimées ici à 0.1 pixel. Compte-tenu de la longueur de jauge, l'erreur sur la déformation est de l'ordre de $5 \cdot 10^{-4}$, ce qui est tout à fait satisfaisant pour des essais impliquant souvent de très grandes déformations (400-600 %).

3.3. Estimation des chaleurs mises en jeu

3.3.1. Températures

Durant l'essai, les sources de chaleur sont estimées à partir d'images thermiques de l'échantillon prises à la surface de l'échantillon en cours de sollicitation. Il est désormais courant de recourir à la Thermographie Infrarouge pour mesurer les variations de température à la surface d'échantillons soumis à des sollicitations mécaniques (Grediac *et al.*, 2011).

Les mesures de températures sont ici utilisées pour résoudre de façon directe une forme simplifiée de l'équation de la chaleur pour en déduire l'amplitude des sources de chaleur, suivant la méthode présentée dans (Chrysochoos *et al.*, 2001), et appliquée aux élastomères dans (Honorat, 2006).

Une caméra infrarouge à matrice de détecteurs de type Cedip Titanium MW 3-5 μm , équipée d'un capteur InSb de 320×256 (pix.)², a été utilisée pour effectuer les mesures thermiques de

ce travail. Cette caméra permet d'obtenir des fréquences d'acquisition de l'ordre de la centaine de Hz, compatibles avec l'ensemble des essais mécaniques réalisés.

D'une manière schématique, les capteurs infrarouges convertissent en signal électrique le rayonnement infrarouge reçu dans une bande spectrale donnée. Le signal issu de la caméra infrarouge correspond ainsi au rayonnement intégré sur la surface d'un pixel durant le temps d'intégration et qui a été numérisé en Niveaux Informatiques (*NI*). Pour être capable d'associer une température à ce rayonnement il est nécessaire de faire appel aux lois du rayonnement (Gaussorgues 1989).

Pour un corps noir (capable, par définition, de réémettre tout rayonnement incident, quelle que soit sa longueur d'onde), l'intégration de la loi de Planck permet d'obtenir la loi de Stefan :

$$\mathcal{M}_{CN} = \sigma T^4 \quad (3-4)$$

qui relie l'émittance de corps noir \mathcal{M}_{CN} à la température T , par l'intermédiaire de la constante de Stefan σ , avec : $\sigma \approx 5.67.10^8 \text{ W.m}^{-2}\text{K}^{-4}$.

Nous ferons l'hypothèse dans la suite de ce travail que les échantillons observés se comportent comme des corps gris (corps réémettant une fraction constante, appelée *émissivité* ε , du rayonnement incident quelle que soit la longueur d'onde).

Dans ce cas, il est possible d'écrire simplement la relation liant l'émittance de l'échantillon observé (\mathcal{M}) à sa température :

$$\mathcal{M} = \varepsilon \sigma T^4 \quad (3-5)$$

Nous avons effectué un étalonnage global de la chaîne de mesure par thermographie infrarouge. En effet, la chaîne de mesure est ici particulièrement longue (atmosphère traversée par le rayonnement, optique, capteur infrarouge, convertisseur analogique/numérique, ...), et il est délicat d'envisager la caractérisation fine de chacun des maillons. C'est la raison pour laquelle nous avons effectué un étalonnage de l'ensemble de la chaîne de mesure dans les mêmes conditions que l'essai (temps d'intégration, distance de travail, température de capteur

...), et dans le même environnement thermique (même salle, généralement immédiatement après les essais).

Cet étalonnage se base sur l'utilisation d'un corps noir étendu d'émissivité égale à 0.98, produit par la société CI Systems (réf. SR-80-4A). Sa température de consigne est imposée pour toute sa surface avec une précision de 0.008°C et une uniformité de $\pm 0.02^{\circ}\text{C}$ (CI systems).

La procédure d'étalonnage consiste à filmer le corps noir pour une température imposée T_{CN}^i . Une série d'images du corps noir à cette température est acquise afin de limiter l'amplitude du bruit temporel par filtrage temporel. Elle fournit la réponse $NI(\vec{X})$, de chaque pixel situé en \vec{X} , pour la température T_{CN}^i . En réitérant cette opération à intervalles réguliers sur la plage de température d'intérêt $[T_{min}, T_{max}]$ on construit la courbe $NI(T_{CN}^i \in [T_{min}, T_{max}])$ pour chaque pixel de l'image thermique. On approxime la réponse de chaque pixel par un polynôme de degré 5 au sens des moindres carrés (Honorat, 2006). En utilisant cet étalonnage, il est possible de convertir le signal numérisé au niveau du capteur en une température de la surface observée.

Compte-tenu des dimensions de la scène observée et de celles du corps noir utilisé, il est nécessaire de déplacer le corps noir dans le champ de la caméra pour pouvoir étalonner l'ensemble des pixels du capteur.

La qualité de l'étalonnage est vérifiée en contrôlant l'histogramme des écarts entre la température imposée au corps noir et celle donnée par l'étalonnage. Un exemple d'histogramme est présenté en Figure 3-5. Elle montre que dans ces conditions, les erreurs sur la mesure des températures liées à l'étalonnage sont de l'ordre de 10^{-2} K.

Pour déterminer les températures de surface de l'échantillon, il est nécessaire de connaître son émissivité. A l'état naturel, l'émissivité du caoutchouc naturel est de l'ordre de 0.98, qui est très proche de celle du corps noir utilisé pour l'étalonnage.

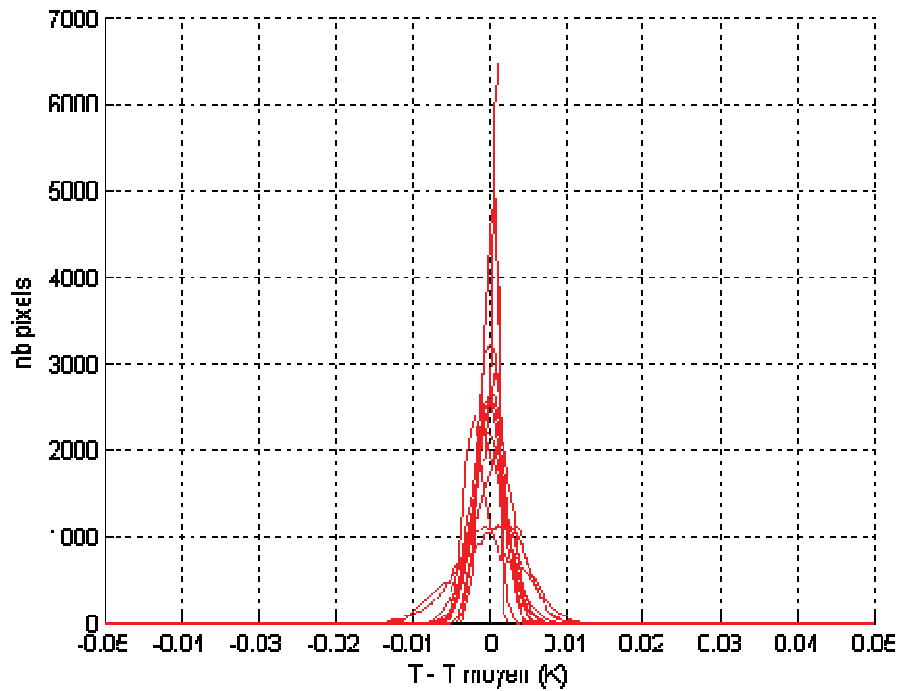


Fig. 3-5 : histogramme des écarts entre température imposée et températures mesurées

La question de l'évolution de l'émissivité avec la déformation est très importante dans les élastomères. Nous avons estimé cette évolution en mesurant la variation de température de surface d'une éprouvette, à l'équilibre thermique par rapport à son environnement, prise à différentes elongations.

L'évolution de température ambiante est estimée grâce à une éprouvette de référence (non sollicitée), placée à proximité de l'échantillon sollicité. Les variations de température ambiante relevées étant inférieures au dixième de Kelvin, elles seront donc négligées, et on considèrera que la température réelle de l'éprouvette est constante, quelle que soit l'elongation. Les éventuelles variations de températures mesurées par la caméra infrarouge sont ainsi interprétées comme le résultat de variations d'émissivité imputables à la déformation.

On estime alors le rapport entre l'émissivité pour chaque valeur d'elongation (ϵ_λ) et l'émissivité de référence (pour une elongation unitaire : $\epsilon_{\lambda=1}$) de la façon suivante :

$$\frac{\epsilon_{\lambda}}{\epsilon_{\lambda=1}} = \frac{T_{\lambda}^4}{T_{\lambda=1}^4} \quad (3-6)$$

où : T_{λ} représente la température mesurée pour une élongation de λ et $T_{\lambda=1}$ la température associée à l'élongation initiale. On obtient ainsi l'évolution d'émissivité avec l'élongation présentée dans la Figure 3.6.

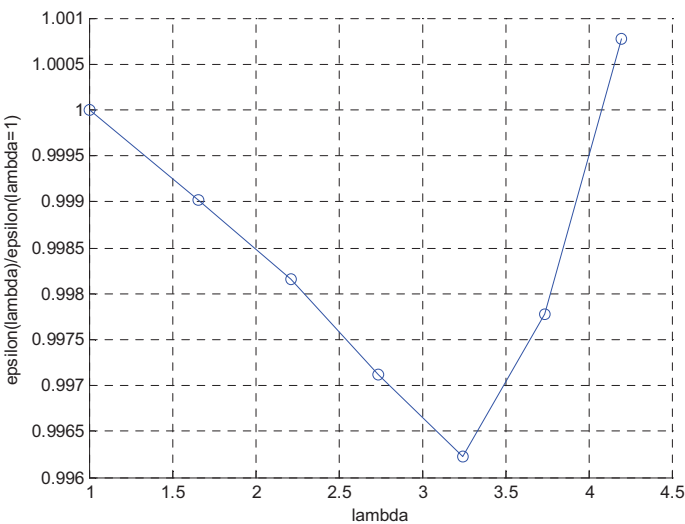
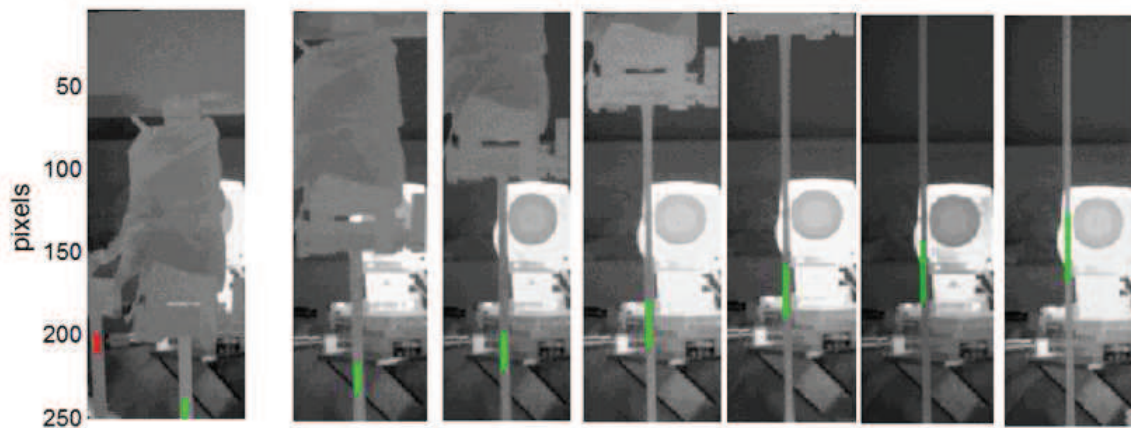


Figure 3.6 : évolution d'émissivité avec la température.

La Figure 3.6 montre que les variations d'émissivité obtenues dans nos conditions d'essai sont très faibles. On n'opèrera donc pas de correction d'émissivité avec la déformation.

3.3.2. Vers une équation de la chaleur opérationnelle simplifiée

L'équation de la chaleur, établie au chapitre II, est rappelée ici :

$$\rho C \dot{T} + \text{div} \vec{q} = w'_{ch} + r \quad (3-7)$$

Sous cette forme générale, elle relie les sources de chaleur aux variations de température dans l'espace et dans le temps. Pour pouvoir exploiter cette équation, il est nécessaire de réaliser un certain nombre d'hypothèses. Elles sont détaillées dans (Chrysochoos et al, 2001). On se contente ici de rappeler les principales.

La première hypothèse est de considérer que la conduction suit une loi de Fourier isotrope, soit : $\vec{q} = -k \overline{\text{grad}T}$, avec k qui représente la diffusivité thermique du matériau. L'équation de la chaleur devient alors :

$$\rho C \dot{T} - k \Delta T = w'_{ch} + r_e \quad (3-8)$$

où Δ représente l'opérateur Laplacien : $\Delta = \partial^2/\partial x^2 + \partial^2/\partial y^2 + \partial^2/\partial z^2$. On considère ensuite que les coefficients matériaux k , ρ et C sont constants durant toute la sollicitation. De plus, on suppose que les sources de chaleurs volumiques externes demeurent constantes durant tout l'essai (soit $r_e = r_0$). Si l'on considère qu'avant l'application du chargement mécanique, l'échantillon est à l'équilibre thermique sous ces seules sources de chaleur, alors, le champ de température initiale T_0 doit vérifier : $-k \Delta T_0 = r_0$. En introduisant la variation de température entre instant courant et instant initial : $\theta = T - T_0$, il vient :

$$\rho C \dot{\theta} - k \Delta \theta = w'_{ch} \quad (3-9)$$

On fait l'hypothèse que les échanges de chaleur sur les faces avant et arrière de l'échantillon, perpendiculaires à la caméra infrarouge, peuvent être linéarisés, on obtient alors, après intégration de l'équation de la chaleur dans l'épaisseur l'équation suivante :

$$\rho C \left(\dot{\bar{\theta}} + \frac{\bar{\theta}}{\tau_{2D}} \right) - k \Delta \bar{\theta} = \bar{w}'_{ch} \quad (3-10)$$

où la notation \bar{a} représente la moyenne suivant l'épaisseur de la quantité a , et où la quantité τ_{2D} représente une constante de temps représentative des échanges sur les faces avant/arrière de l'échantillon.

Vu la faiblesse de l'épaisseur des échantillons, et compte-tenu des faibles variations de températures observées dans les élastomères, on considèrera que la température de surface est très proche de la température moyenne, et on confondra température moyenne et température de surface. Dans ce qui suit on appellera θ la température de surface, et on notera w'_{ch} les sources de chaleur moyennes dans l'épaisseur.

De plus la déformation des élastomères en traction simple demeure homogène sur la partie utile de l'échantillon jusqu'à de très grandes élongations. Il est donc possible de simplifier encore l'écriture de l'équation 3-8 en linéarisant les fuites thermiques par conduction dans l'échantillon, afin d'obtenir l'équation :

$$\rho C \left(\dot{\theta} + \frac{\theta}{\tau_{0D}} \right) = w'_{ch} \quad (3-11)$$

où le terme τ_{0D} représente la constante de temps des fuites de chaleur globales sur l'échantillon. Cette constante de temps dépend principalement de la géométrie et des conditions d'échange avec l'extérieur. Ces dernières sont maintenues constantes durant l'essai. Par contre, du fait de la grande déformabilité des élastomères, la géométrie de l'échantillon varie énormément durant l'essai. Il est donc nécessaire de tenir compte de cette évolution dans l'estimation de τ_{0D} . La généralisation aux grandes transformations du modèle thermique donne :

$$\frac{1}{\tau_{0D}(t)} = \frac{2b}{\rho C} \left(\frac{1}{L(t)} + \frac{1}{l(t)} + \frac{1}{e(t)} \right) \quad (3-12)$$

avec : $L(t)$, $l(t)$ et $e(t)$ qui représentent respectivement la longueur, la largeur et l'épaisseur de l'échantillon à l'instant t . En supposant la transformation isochore, on a : $L(t) = L_0 e^\varepsilon$, $l(t) = l_0 e^{-\varepsilon/2}$ et $e(t) = e_0 e^{-\varepsilon/2}$ où ε représente la déformation de Hencky axiale, et les indices « 0 » sont relatifs aux dimensions initiales.

3.3.3. Sources de chaleur

Comme nous l'avons vu au paragraphe précédent, les sources de chaleur sont déduites des évolutions de température en utilisant l'équation de la chaleur (moyennée sur la « partie utile » de l'échantillon) suivante :

$$\rho C \left(\dot{\theta} + \frac{\theta}{\tau_{0D}} \right) = w'_{ch} \quad (3-13)$$

où ρ représente la masse volumique, C la chaleur spécifique, τ_{0D} une constante de temps caractéristique des fuites thermiques (conduction, convection, rayonnement). Cette équation relie les sources de chaleur moyennes w'_{ch} aux variations de températures θ .

Cette variation de température correspond à la différence entre la température courante de l'échantillon T et sa température initiale T_0 . Pour tenir compte des éventuelles variations de température ambiante, on place une éprouvette non chargée dans le champ de la caméra, à proximité de l'échantillon sollicité (voir Figure 3.7), comme indiqué dans (Moreau, 2004).

Les variations de température de cette éprouvette sont provoquées par des variations de température ambiante (et/ou des fluctuations thermiques du capteur) : $\theta^{ref} = T^{ref} - T_0^{ref}$. On corrige ainsi les variations de température de l'éprouvette de la façon suivante :

$$\theta = (T - T_0) - (T^{ref} - T_0^{ref}) \quad (3-14)$$

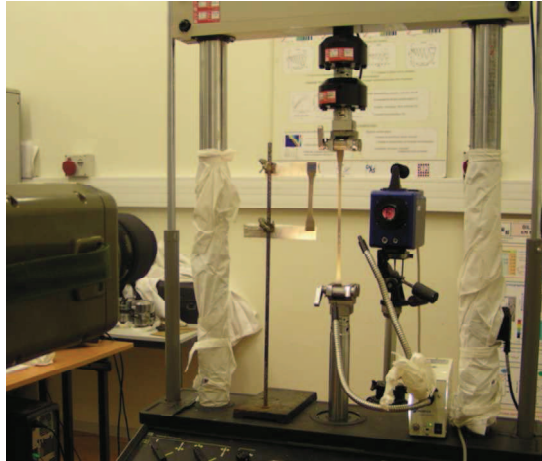


Figure 3.7 : banc de thermographie

Dans l'équation de la chaleur 3-4, le terme $\dot{\theta}$ représente la dérivée convective de θ . Pour estimer ce terme il est nécessaire de pouvoir suivre l'évolution dans le temps de la température d'une même zone matérielle (Chrysochoos 2000), d'autant plus que les déplacements rencontrés dans les essais sont particulièrement importants (typiquement de l'ordre de la centaine de millimètres dans la direction de traction, et du millimètre dans la direction transverse). Concrètement, cette zone matérielle correspond à une ligne de pixels de dimension donnée (typiquement 10 mm). La procédure développée ici pour effectuer ce suivi est détaillée dans le paragraphe 3.4.

D'un point de vue numérique, on estime le terme $\dot{\theta}$ en utilisant une procédure de lissage polynomial local sur l'évolution temporelle de la température « lagrangienne » moyennée sur la zone matérielle sur laquelle est effectué le suivi. Les paramètres de ce lissage sont le degré du polynôme d'approximation, choisi ici égale à 2, et la taille de la « fenêtre temporelle » sur laquelle on effectue l'approximation au sens des moindres carrés des températures mesurées.

Le terme τ_{eq} est le temps de retour à l'équilibre et il est estimé sur des essais de « retour à l'équilibre » dans lesquels l'éprouvette est soumise à un déséquilibre thermique initial avec l'ambiance. Dans ce cas les sources de chaleur présentes au second membre de l'équation de la chaleur sont nulles. En observant l'évolution de la température durant son retour à l'équilibre, on détermine le terme τ_{eq} . Dans nos conditions d'essais, nous avons estimé ce temps sur des essais du type de celui présenté en Figure 3-8. On estime ainsi un temps de retour à l'équilibre de l'ordre de 130 s

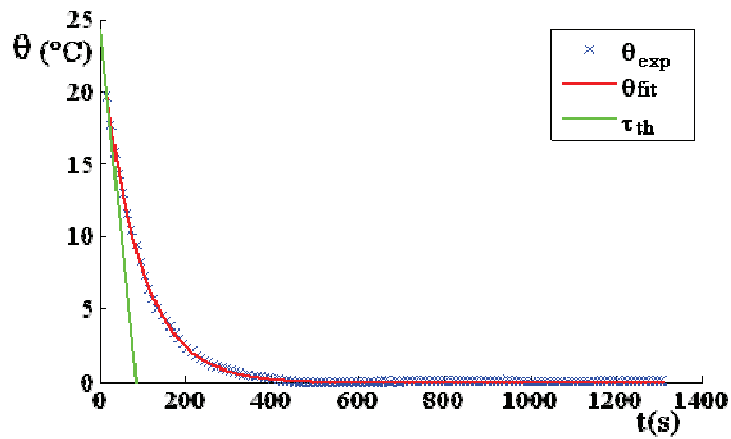


Fig. 3.8 : évolution de la température lors d'un essai de retour à l'équilibre

3.4. Recalage des mesures cinématiques et calorimétriques

Comme on l'a vu au paragraphe 3.3.1., il est nécessaire de suivre le déplacement de l'éprouvette pour pouvoir mesurer la température lors de la déformation de l'échantillon.

Les mesures de déplacements et les mesures thermiques sont obtenues à l'aide de caméras distinctes.

La Figure 3-9 illustre le dispositif expérimental complet utilisé pour les essais : la caméra visible utilisée pour les mesures cinématiques est placée d'un côté de l'échantillon, et la caméra infrarouge de l'autre. Le papier entourant les différents éléments est disposé pour limiter les rayonnements parasites issus des pièces métalliques.

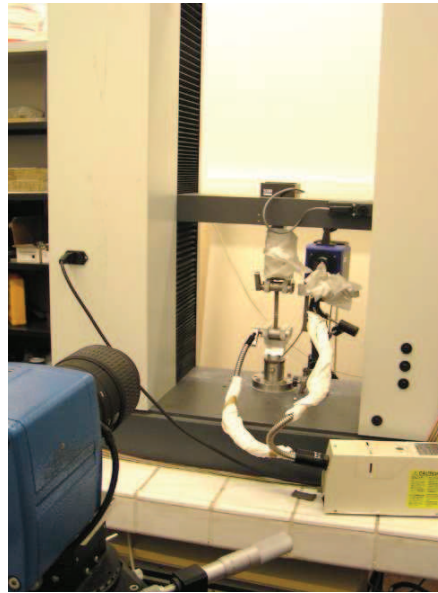


Fig. 3.9 : dispositif d'acquisition d'images visibles et thermiques

L'acquisition des images visibles et thermiques est synchronisée à l'aide du système SynchroCam développé par Yves El Kaïm (Chrysochoos, 2009). Ce système génère une base de temps commune qui sert à produire les fréquences des impulsions déclenchant les acquisitions des images visibles et thermiques. Ces fréquences sont générés dans un rapport entier (supérieur ou égal à un). Les voies analogiques (force, déplacement, ...) issues de la machine d'essai sont numérisées à chaque acquisition d'image.

La mise en correspondance spatiale des images visibles et thermiques nécessite de pouvoir repérer des points identiques entre les deux images. Pour cela, on utilise une mire représentée sur la Figure 3.10. Elle possède des points de repère de coordonnées (X_{IR}, Y_{IR}) sur l'image infrarouge et de coordonnées (X_{CCD}, Y_{CCD}) sur l'image visible. La transformation linéaire reliant les deux systèmes de coordonnées se décompose en une translation, une rotation et une dilatation associée à la différence de grandissement entre les deux caméras.

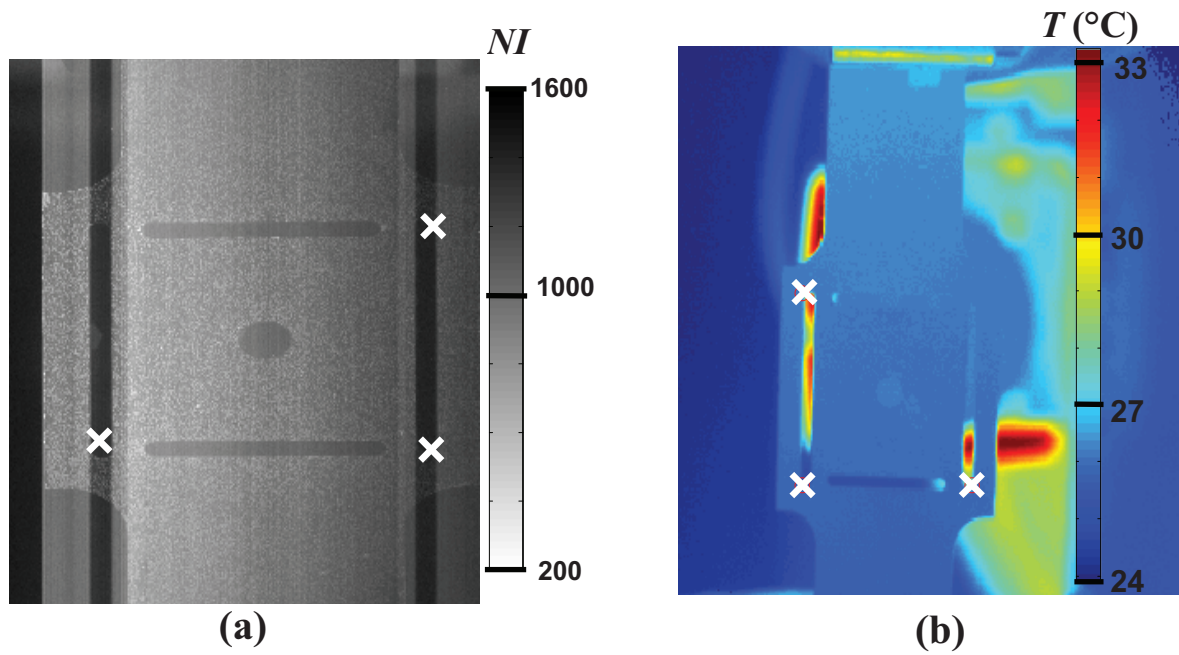


Fig. 3.10 – Mire pour les caméras (a) visible et (b) infrarouge

Les paramètres de cette transformation sont estimés par une méthode des moindres carrés en comparant les positions de trois points de repère entre l'image infrarouge et visible.

Chapitre 4 – Résultats

Après avoir fixé le cadre théorique d'interprétation au Chapitre 2 et défini les outils expérimentaux au Chapitre 3, nous présentons, dans ce qui suit, les essais effectués sur des éprouvettes de caoutchouc naturel, les résultats expérimentaux obtenus et leur interprétation en termes de comportement énergétique. Plusieurs paramètres de chargement sont considérés ; principalement, nous jouons sur le taux d'élongation moyen, l'étendue des cycles réalisés autour de cette élongation moyenne, et enfin la fréquence à laquelle ces cycles sont effectués.

Dans un premier temps, *via* une série d'essais réalisés à basse fréquence (typiquement $< 0.1\text{Hz}$), nous revenons sur le fameux effet d'inversion thermoélastique observé à bas niveau d'élongation, et nous montrons comment le modèle de comportement heuristique proposé par Honorat dans sa thèse, (Honorat, 2006), peut être identifié sur la base d'essais de « thermo »relaxation et d'essais ondulés. Quelques simulations montrent alors que ce modèle représente une alternative simple au modèle d'élasticité entropique modifié, donnant des résultats en bon accord avec les observations expérimentales.

Nous analysons ensuite la forme du bilan d'énergie pour des élongations plus importantes. Le taux d'énergie de déformation est alors systématiquement comparé à la puissance calorifique mise en jeu, sachant que pour un matériau purement élastique entropique, le rapport des 2 puissances est égal à l'unité.

L'impossibilité de détecter à basse fréquence, le moindre effet dissipatif, nous conduit enfin à envisager des essais à des fréquences de 10 et 60 Hz afin de vérifier si, à ces fréquences-là, l'énergie correspondant à l'aire d'hystérésis mécanique est, ou non, en partie induite par les irréversibilités de la transformation caoutchoutique.

4.1 Effet d'inversion thermoélastique

L'objectif est ici de revisiter l'effet dit d'inversion thermoélastique.

Sur le plan théorique, cet effet a été modélisé dans la littérature, en introduisant la notion d'élasticité entropique modifiée (Chadwick *et al.*, 1984). Dans ce qui suit, nous reprenons la proposition faite dans la thèse d'Honorat (Honorat, 2006), et qui consiste à quitter le cadre strict de l'élasticité et d'introduire une variable d'état supplémentaire afin de pouvoir interpréter l'effet d'inversion comme étant le résultat d'une compétition entre deux mécanismes de couplage thermomécanique.

Sur le plan expérimental et complémentairement aux essais de relaxation anisotherme d'Anthony (Anthony, 1942), des essais de fluage à différents niveaux de contrainte sont réalisés afin de retrouver cet effet.

Ce paragraphe reprend donc, dans un premier temps, l'analyse des conséquences des hypothèses thermodynamiques fondamentales à la base de l'élasticité entropique sur la forme du bilan d'énergie.

Il présente ensuite un modèle de comportement, rentrant dans le cadre des Matériaux Standard Généralisés, où les deux « thermoélasticités » sont placées en série.

Dans un troisième temps, le phénomène d'inversion est présenté au travers d'une série d'essais de fluage anisotherme, où les variations de températures correspondent à des retours à l'équilibre thermique.

Ces résultats de fluage, ainsi que la réponse énergétique observée lors d'essais cycliques ondulés à faible élongation ($\lambda_{\max} < 1.5$), sont enfin utilisés pour identifier les paramètres du modèle série dont la qualité des prédictions rend légitime l'approche de modélisation proposée.

4.1.1. Analyse thermodynamique des hypothèses à la base de l'élasticité entropique

La description statistique macromoléculaire du comportement des élastomères est basée sur l'hypothèse que «*la contrainte est principalement d'origine entropique*», en négligeant ainsi la part associée à l'énergie interne (Treloar, 1973). Cela revient à considérer d'une part que la contrainte doit être proportionnelle (avec un coefficient de proportionnalité positif) à la température, et d'autre part, que le caoutchouc se comporte comme «*un gaz parfait*» au sens où son énergie interne ne dépend que de la température (Treloar, 1973).

Dans le cadre thermomécanique choisi ici, nous reprenons l'analyse des conséquences de cette dernière propriété thermodynamique remarquable, sur la forme du bilan d'énergie. Pour simplifier la présentation, nous nous limitons à un cadre unidimensionnel en petites perturbations.

En se limitant ici aux deux variables d'état classiquement utilisées en élasticité, nous notons $e(s, \varepsilon)$ l'énergie interne spécifique où s est l'entropie spécifique et ε la déformation (1D). On note $\psi_c(T, \varepsilon)$ l'énergie libre spécifique obtenue par transformation de Legendre. L'indice c est là pour rappeler que la forme de l'énergie libre à suivre rend compte de «l'analogie au gaz parfait» à la base du comportement caoutchoutique.

L'hypothèse d'une énergie interne ne dépendant que de la température se traduit donc par :

$$e(s, \varepsilon) = e_c(T) \tag{4-1}$$

où par construction, $T = \frac{\partial e}{\partial s}$ (4-2)

En dérivant (4-1) par rapport au temps, on obtient :

$$\frac{de}{dt} = \frac{\partial e}{\partial s} \dot{s} + \frac{\partial e}{\partial \varepsilon} \dot{\varepsilon} = \frac{de_c}{dT} \dot{T} \tag{4-3}$$

Les propriétés de la transformée de Legendre conduisent à :

$$s = -\frac{\partial \psi_c}{\partial T} \text{ soit } \dot{s} = -\frac{\partial^2 \psi_c}{\partial T^2} \dot{T} - \frac{\partial^2 \psi_c}{\partial \varepsilon \partial T} \dot{\varepsilon} \tag{4-4}$$

$$\text{où } \frac{\partial \psi_c}{\partial \varepsilon} = \frac{\partial e}{\partial \varepsilon} \tag{4-5}$$

Des relations (4-2 à 4-5) on déduit les égalités :

$$\left| \frac{de_c}{dT} = -T \frac{\partial^2 \psi_c}{\partial T^2} = C_\varepsilon \right. \tag{4-6}$$

$$\left| T \frac{\partial^2 \psi_c}{\partial \varepsilon \partial T} = \frac{\partial \psi_c}{\partial \varepsilon} = \frac{\sigma^r}{\rho} \right. \quad (4-7)$$

où par définition σ^r est la contrainte réversible et ρ la masse volumique. On obtient donc par intégration de (4-6), dans le cas où la chaleur spécifique reste constante :

$$e_c(T) = C_\varepsilon T + e_{c_0} \quad (4-8)$$

où e_{c_0} est une constante. L'équation (4-8) est bien conforme à l'analogie du Gaz Parfait.

En intégrant (4-7), on trouve par ailleurs :

$$\psi_c(T, \varepsilon) = T K_1(\varepsilon) + K_2(T) \quad (4-9)$$

où K_1 et K_2 sont des «constantes» d'intégration.

Si l'on néglige les irréversibilités autres que celles liées à la diffusion de la chaleur, le potentiel de dissipation se limite, au voisinage de la température d'équilibre thermique T_e , à :

$$\varphi(\vec{q}, \dot{\varepsilon}) = \vec{q} \cdot \vec{q} / 2kT_e \quad (4-10)$$

où k est le coefficient (constant) de conduction isotrope du matériau.

La contrainte réversible σ^r s'identifie alors au tenseur des contraintes σ . Avec le potentiel énergie libre précédemment défini à l'Eq.(4-9), on retrouve que la contrainte pour un élastomère dépend linéairement de la température :

$$\sigma = \sigma^r = \rho T \frac{dK_1}{d\varepsilon} = T \cdot \eta(\varepsilon) \quad (4-11)$$

Cette relation a bien la forme retenue par la théorie statistique macromoléculaire (Treloar, 1973).

L'incidence de ces résultats sur la forme du bilan d'énergie peut être établie en écrivant la source de chaleur. Dans un cadre dit «thermoélastique», les phénomènes dissipatifs intrinsèques sont inexistant. La seule source de chaleur est donc une source de type couplage :

$$w'_{ch} = d_1 + w'_{ctm} = w'_{ctm} \quad (4-12)$$

où d_1 est la dissipation intrinsèque et w'_{ctm} est le couplage thermomécanique

Il vient avec (4-7) :

$$w'_{ch} = \rho T \frac{\partial^2 \psi_c}{\partial T \partial \varepsilon} \dot{\varepsilon} = \rho \frac{\partial \psi_c}{\partial \varepsilon} \dot{\varepsilon} = \sigma^r \dot{\varepsilon} = \sigma \dot{\varepsilon} = w'_{ext} \quad (4-13)$$

où w'_{ext} représente, le taux d'énergie de déformation. Ainsi, pour un matériau ayant un comportement dit élastique entropique, la puissance mécanique fournie doit être intégralement et immédiatement convertie en puissance calorifique associée à une source de type couplage. Cette propriété est importante car, sur le plan expérimental, il est possible d'estimer séparément w'_{ch} et w'_{ext} , à partir des mesures thermiques et mécaniques, et donc contrôler, *via* l'expérience, l'existence de mécanismes d'origine entropique.

4.1.2. Discussion

En mécanique des matériaux, le terme «élastique» est chargé de sens. En effet, lorsqu'on parle de comportement élastique, on sous-entend que la seule variable d'état caractérisant le milieu est la déformation ou éventuellement, la déformation et la température, si l'on considère un comportement thermoélastique. En d'autres termes, le caractère élastique sous-entend qu'il n'est pas nécessaire d'introduire de variables internes supplémentaires car l'état microstructural n'évolue pas. Par ailleurs, sur le plan thermodynamique, un comportement élastique est associé à une absence totale d'effets dissipatifs intrinsèques.

L'analyse bibliographique des chapitres précédents a mis en avant la complexité du comportement des élastomères (« inversion thermoélastique », effet du temps, effet d'histoire, hystérésis mécanique), c'est pourquoi l'appellation *élasticité entropique* semble pour le moins

limitative. En effet, si on conserve le qualificatif d'élastique, on ne pourra pas introduire d'effet dissipatif intrinsèque sous peine de perdre la propriété (4-11), car l'irréversibilité ne pouvant être associée qu'à la vitesse de déformation, la contrainte ne s'identifie plus à la contrainte réversible. Par ailleurs, l'énergie libre telle qu'elle est déduite de la propriété (4-1) ou (4-8) n'est pas à même de rendre compte des effets thermoélastiques traditionnels (*cf.* Chadwick *et al.*, 1984). Pour ces raisons, nous proposons dans ce qui suit de parler, non plus d'«élasticité» entropique mais plus généralement de comportement «caoutchoutique». Il doit être clair que ce changement d'appellation n'est pas une remise en question de la physique des hypothèses à la base de l'élasticité entropique mais simplement un artifice qui permet de compléter, si nécessaire, l'ensemble des variables d'état de façon à rendre compte des différents phénomènes observés au travers de plusieurs composants rhéologiques. Ainsi, l'inversion thermoélastique pourra-t-elle être envisagée comme une compétition entre deux mécanismes de couplage, l'un provenant de la thermoélasticité classique et l'autre, des effets caoutchoutiques.

Une fois spécifié la forme de l'énergie libre caoutchoutique ψ_c , on peut construire un modèle série pour lequel la mise en série des effets thermoélastiques et caoutchoutiques permettra de retrouver, simplement, une dilatation apparente positive à faible déformation imposée et négative au-delà d'un certain niveau de déformation.

Dans la suite, on reprend temporairement une description 3D du comportement en transformations finies pour se ramener rapidement à une écriture du modèle adaptée aux essais unidimensionnels (homogènes) réalisés. C'est pourquoi, l'état de déformation sera limité à des extensions triaxiales homogènes, telles que présentées au Chapitre 2, et pour lesquelles la matrice du tenseur gradient de la transformation s'écrit :

$$F = \begin{bmatrix} \lambda_1 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_2 & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_3 \end{bmatrix}_{(\bar{e}_1, \bar{e}_2, \bar{e}_3)} \quad (4-14)$$

où $(\bar{e}_1, \bar{e}_2, \bar{e}_3)$ est la base par rapport à laquelle on analyse l'essai, la direction 1 correspondant à la direction du chargement.

Le tenseur des déformations choisi sera :

- soit le tenseur de Hencky des déformations logarithmiques. Sa matrice s'écrit ici :

$$\underline{\varepsilon} = \begin{bmatrix} \ln \lambda_1 & 0 & 0 \\ 0 & \ln \lambda_2 & 0 \\ 0 & 0 & \ln \lambda_3 \end{bmatrix}_{(\bar{e}_1, \bar{e}_2, \bar{e}_3)} \quad (4-15)$$

- soit le tenseur de Green-Lagrange $\underline{L} = 1/2 (\underline{F}^T \underline{F} - \underline{1})$

4.1.3. Choix d'une énergie libre caoutchoutique

Ce choix s'appuie naturellement sur les résultats de la littérature. L'énergie libre caoutchoutique doit vérifier à la fois les hypothèses du comportement caoutchoutique (4-9), mais aussi prendre en compte les résultats de l'approche statistique.

Pour définir complètement cette énergie, il faut maintenant préciser les fonctions $K_1(\varepsilon)$ et $K_2(T)$ qui interviennent dans l'énergie libre.

4.1.3.1. Fonction K_1

La fonction $K_1(\varepsilon)$ apparaît directement dans la relation entre contrainte, déformation et température. Comme on l'a rappelé dans le Chapitre 2, les théories statistiques macromoléculaires proposent des modèles de comportement pour lesquels la contrainte est proportionnelle à la température (Treloar, 1975). Pour des raisons de simplicité, on choisit le modèle Gaussien pour proposer la forme de $K_1(\varepsilon)$. En effet, si celui-ci ne rend pas compte de l'inextensibilité des chaînes d'un point de vue statistique, il donne des résultats satisfaisants pour des gammes de déformations modérées. Par ailleurs, nous ne chercherons pas à reproduire les phénomènes liés aux enchevêtrements, même si ces mécanismes peuvent être décrits par des potentiels de formes proches du potentiel gaussien et issus des analyses d'Edwards et Vilgis (Edwards *et al.*, 1986). La première partie de l'énergie libre caoutchoutique volumique est prise de la forme :

$$\rho T K_1(\varepsilon) = \frac{1}{2} K_c T (\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3) = K_c T I_1 \quad (4-16)$$

avec $I_1 = \frac{1}{2} \text{tr}(F^T F - 1) = \frac{1}{2}(\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3)$, premier invariant du tenseur des déformations de Green-Lagrange, ρ étant supposée constant. Dans le cas particulier de la traction simple pour un milieu incompressible et isotrope, on a classiquement les relations supplémentaires suivantes :

$$\left| \begin{array}{l} \lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 = 1 \\ \lambda_2 = \lambda_3 = \frac{1}{\sqrt{\lambda_1}} \end{array} \right.$$

d'où la forme réduite de K_1 , adaptée à une sollicitation en traction:

$$\rho T K_1(\lambda_1) = \frac{1}{2} K_c T \left(\lambda_1^2 + \frac{2}{\lambda_1} - 3 \right) \quad (4-17)$$

Comme le seul indice intervenant est celui associé à la direction de traction, on peut l'omettre sans ambiguïté. Pour alléger les notations, on pose donc dans la suite:

$$\lambda_1 = \lambda \text{ et } \varepsilon_1 = \varepsilon \quad (4-18)$$

et finalement :

$$\rho T K_1(\varepsilon) = \frac{1}{2} K_c T (e^{2\varepsilon} + 2e^{-\varepsilon} - 3) \quad (4-19)$$

4.1.3.2. Fonction K_2

Dans la littérature, la température étant généralement supposée constante durant un chargement mécanique, le terme $K_2(T)$ présent dans l'expression générale de l'énergie libre caoutchoutique ψ_c (4-9) n'apparaît pas. Cette contribution sera déterminée en admettant qu'au voisinage de l'équilibre thermique, la chaleur spécifique est une constante. Elle prend en compte les variations d'énergie libre qui sont directement dues aux variations de température. On identifiera donc $K_2(T)$ au terme classique suivant :

$$\rho K_2(T) = -\frac{1}{2} \frac{\rho C}{T_e} (T - T_e)^2 \quad (4-20)$$

4.1.3.3. Forme de ψ_c retenue

Les équations (4-9), (4-19) et (4-20) conduisent à la forme suivante de l'énergie libre caoutchoutique pour un essai de traction uniaxiale :

$$\rho \psi_c(T, \varepsilon) = K_c T \left(\frac{e^{2\varepsilon}}{2} + e^{-\varepsilon} - \frac{3}{2} \right) - \frac{1}{2} \frac{\rho C}{T_e} (T - T_e)^2 \quad (4-21)$$

où la différence $T - T_e = \theta$ représente la variation de température.

4.1.4. Proposition d'un modèle série

Pour une transformation matérielle du type (4-14), on admet une décomposition multiplicative du gradient de transformation, de type Lee-Mandel, (Lee, 1969) (Mandel, 1978), transposée ici à une transformation « élasto-caoutchoutique », de type

$$\underline{F} = \underline{F}_e \underline{F}_c \quad (4-22)$$

L'absence de rotation dans le choix de la transformation matérielle (4-14) permet, en introduisant la décomposition polaire, d'écrire :

$$\underline{F} = \underline{U} = \underline{U}_e \underline{U}_c \quad (4-23)$$

Le choix d'une mesure de déformation logarithmique conduit alors à une décomposition additive des déformations logarithmiques en parties élastique et caoutchoutique.

$$\underline{\varepsilon} = \ln(\underline{U}) = \ln(\underline{U}_e) + \ln(\underline{U}_c) = \underline{\varepsilon}_e + \underline{\varepsilon}_c \quad (4-24)$$

De plus, nous verrons qu'expérimentalement, l'identification du modèle thermomécanique conduit à une raideur élastique importante et donc à une contribution élastique cinématiquement faible. Le modèle supposera donc que la partie élastique du comportement est linéaire et isotrope (thermoélasticité isotrope linéarisée classique).

La détermination des deux potentiels est alors immédiate : l'énergie libre du modèle combine les énergies libres associées à chaque contribution en ne comptabilisant, bien sûr, qu'une seule fois l'énergie libre stockée sous forme de chaleur. En prenant comme lot de variable d'état $\{T, \varepsilon, \varepsilon_c\}$, l'énergie libre du modèle 1D s'écrit :

$$\psi(T, \varepsilon, \varepsilon_c) = \underbrace{\frac{1}{2} E (\varepsilon - \varepsilon_c - \lambda_{th} (T - T_e))^2}_{\Psi_{the}} - \underbrace{\frac{1}{2} \left(\frac{\rho C}{T_e} + E \lambda_{th}^2 \right) (T - T_e)^2 + K_c T \left(\frac{e^{2\varepsilon_c}}{2} + e^{-\varepsilon_c} - \frac{3}{2} \right)}_{\Psi_c} \quad (4-25)$$

où λ_{th} est le coefficient de thermo-dilatabilité.

Le potentiel de dissipation associé au modèle série ne doit rendre compte que des irréversibilités dues à la diffusion de la chaleur vu que les deux composants ne génèrent, ni l'un ni l'autre, de dissipation intrinsèque. On aura donc une fois encore :

$$\varphi(\vec{q}, \varepsilon) = \frac{\vec{q} \cdot \vec{q}}{2kT_e} \quad (4-26)$$

Du potentiel énergie libre, on déduit les lois d'état suivantes :

$$\left| \begin{array}{l} s = -\frac{\partial \psi}{\partial T} = E(\varepsilon - \varepsilon_c) + \frac{\rho C \theta}{T_e} - K_c \left(\frac{e^{2\varepsilon_c}}{2} + e^{-\varepsilon_c} - \frac{3}{2} \right) \\ \sigma^r = \rho \frac{\partial \psi}{\partial \varepsilon} = E(\varepsilon - \varepsilon_c - \lambda_{th} \theta) \end{array} \right. \quad (4-27)$$

$$\left| \begin{array}{l} s = -\frac{\partial \psi}{\partial T} = E(\varepsilon - \varepsilon_c) + \frac{\rho C \theta}{T_e} - K_c \left(\frac{e^{2\varepsilon_c}}{2} + e^{-\varepsilon_c} - \frac{3}{2} \right) \\ \sigma^r = \rho \frac{\partial \psi}{\partial \varepsilon} = E(\varepsilon - \varepsilon_c - \lambda_{th} \theta) \end{array} \right. \quad (4-28)$$

$$A_c = \rho \frac{\partial \Psi}{\partial \varepsilon_c} = -E(\varepsilon - \varepsilon_c - \lambda_{th}\theta) + K_c T (e^{2\varepsilon_c} - e^{-\varepsilon_c}) \quad (4-29)$$

Les forces thermodynamiques associées au modèle sont :

$$\vec{q} = -k \overrightarrow{\text{grad}T} \quad (4-30)$$

$$\sigma^{ir} = \frac{\partial \varphi}{\partial \dot{\varepsilon}} = 0 \quad (4-31)$$

$$X_c = \frac{\partial \varphi}{\partial \dot{\varepsilon}_c} = 0 \quad (4-32)$$

De l'égalité des deux expressions de la dissipation intrinsèque,

$$d_1 = (\sigma - \sigma^r) \dot{\varepsilon} - A_c \dot{\varepsilon}_c = \sigma^{ir} \dot{\varepsilon} + X_c \dot{\varepsilon}_c = 0 \quad (4-33)$$

on déduit les égalités suivantes :

$$\sigma = E(\varepsilon - \varepsilon_c - \lambda_{th}\theta) = K_c T (e^{2\varepsilon_c} - e^{-\varepsilon_c}), \quad (4-34)$$

qui traduisent l'égalité des contraintes supportées par deux éléments rhéologiques en série.

L'équation de la chaleur associée au modèle doit uniquement faire apparaître deux termes sources de couplage, les effets dissipatifs intrinsèques étant nuls. En se plaçant, (*cf.* Chapitre 3), dans le cadre d'un modèle de diffusion « 0D », l'équation de la chaleur s'écrit :

$$\rho C \left(\dot{\theta} + \frac{\theta}{\tau_{th}} \right) = -E\lambda_{th}T(\dot{\varepsilon} - \dot{\varepsilon}_c) + K_c T (e^{2\varepsilon_c} - e^{-\varepsilon_c}) \dot{\varepsilon}_c \quad (4-35)$$

On retrouve bien deux sources de couplage au second membre de l'équation de diffusion de la chaleur, l'une induite par les effets thermoélastiques, l'autre par les effets caoutchoutiques. En traction, par exemple, on constate que la source thermoélastique est négative alors que la

source caoutchoutique est positive, d'où la compétition qui doit permettre de retrouver le phénomène d'inversion.

4.1.5. Résultats expérimentaux

4.1.5.1. Bref rappel sur les essais d'Anthony

Les essais réalisés par Anthony (Anthony *et al.*, 1942) sont des essais de chargement thermique monotone sur des échantillons pré-déformés. L'objectif est alors de mesurer l'évolution de la contrainte ($\varepsilon = \text{cste}$).

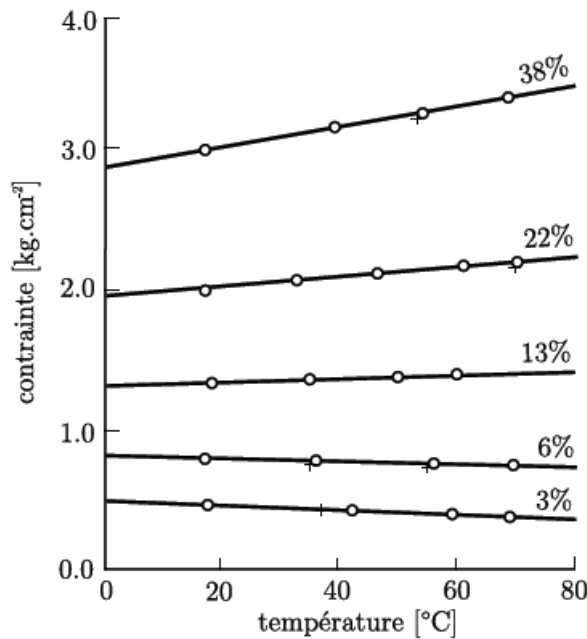


Figure 4-1: Contrainte en fonction de la température à déformation fixée (Anthony *et al.*, 1942)

Les résultats, regroupés Figure 4-1, montrent que la contrainte décroît de façon quasi-linéaire avec la température pour de faibles niveaux de pré-déformation, alors que celle-ci se met à croître nettement au-delà de 13% de déformation. C'est ce changement de pente qui est interprété, dans le cadre thermo-élastique, comme une inversion des effets de thermo-dilatabilité.

4.1.5.2. Fluage sous chargement thermique d'éprouvettes pré-chargées

De façon complémentaire à ce qui précède, nous avons mis en place un dispositif qui permet d'observer, cette fois-ci, la déformation d'une éprouvette pré-chargée en tension, lors du retour à l'équilibre thermique.

Le dispositif est constitué d'un système de chauffe par effet joule de l'échantillon. Ce dispositif comprend un générateur de courant qui alimente 2 « plans chauds » (Figure 4-2). Chacun de ces plans est constitué d'une plaque de cuivre ayant pour fonction d'homogénéiser les températures à la surface qui sera en contact avec la partie utile de l'échantillon, d'une résistance chauffante plane alimentée électriquement, et d'une épaisse couche de mousse de polyuréthane (en bleu ciel sur la Figure 4-2), limitant les fuites de chaleur. Les résistances sont équipées d'une sonde thermiques permettant de réguler sa propre température et donc celle, à terme, de l'éprouvette.



Figure 4-2 : Générateur de courant et « plans chauds »

Avant l'essai proprement dit, ces plans sont positionnés de part et d'autre de l'éprouvette et maintenus en contact durant une phase de « préchauffage » (*cf.* Figure 4-3). Un temps suffisamment long est choisi afin qu'un équilibre thermique s'installe et que l'on puisse admettre que la partie utile de l'éprouvette se trouve à une température constante supérieure à l'ambiante d'environ 25 à 30°C.



Figure 4-3 : Préchauffage de l'éprouvette

Un peu avant la fin de la phase de préchauffage, un poids est suspendu à l'éprouvette et entraîne sa déformation (Fig. 4-4 a). A l'instant initial, on enlève les 2 plans chauds et on observe *via* une caméra infrarouge le retour progressif de la température à la température d'équilibre (*e.g.* Fig. 4-4 b).



Figure 4-4 a: Chargement mécanique :
poids suspendu

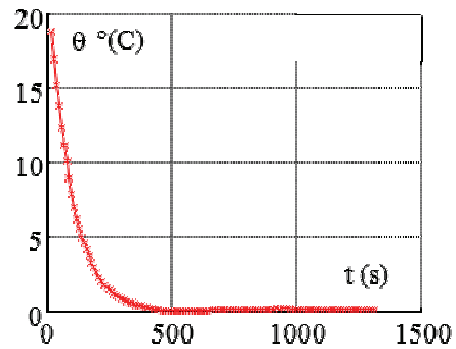


Figure 4-4 b: Chargement thermique :
retour à l'équilibre thermique

La déformation de la partie utile de l'éprouvette, supposée homogène, est mesurée en utilisant des marqueurs déposés sur l'éprouvette (Fig. 4-5 a). Ces signatures optiques locales sont enregistrées par une caméra CCD au cours du chargement puis utilisées pour estimer les déformations longitudinales et vérifier que la déformation de glissement reste négligeable.

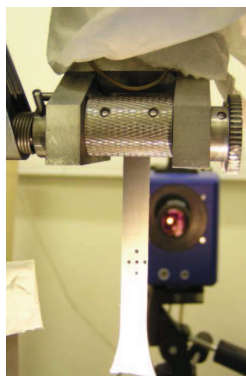


Figure 4-5 a : Marqueurs placés sur la face
de l'échantillon regardant la caméra CCD.

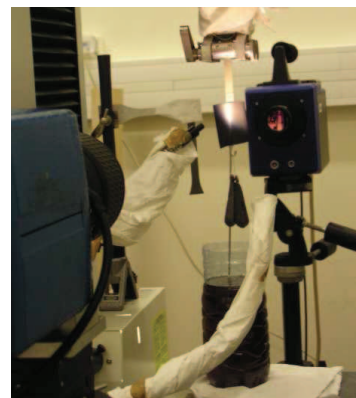


Figure 4-5 b : Vue d'ensemble du dispositif.
Eprouvette de référence et bain d'huile.

Une éprouvette de référence est placée dans le champ de la caméra IR afin de prendre en compte les toujours possibles fluctuations de température ambiante, et donc mesurer le plus correctement possible le déséquilibre thermique existant entre l'échantillon et le milieu extérieur (Fig. 4-5 a,b). Le poids réalisant la charge est prolongé par une tige qui trempe dans un bain d'huile de forte viscosité (Fig. 4-5 b). Ceci permet de réduire très fortement les possibilités de rotation de l'éprouvette autour de l'axe de chargement (« tilt ») et/ou de mouvements « hors plan » de la surface de l'éprouvette, et ainsi assurer que l'axe optique des caméras reste toujours perpendiculaire à la surface matérielle observée.

Durant chaque retour à l'équilibre thermique, on estime la déformation de l'éprouvette préchargée. L'ensemble des résultats, pour divers niveaux de pré-chargement, est regroupé sur la Figure 4.6.

Pour de bas niveaux de contrainte ($\sigma \leq \sigma_{inv}$), la pente $\partial\epsilon/\partial T$ à contrainte constante est positive, comme le prévoit la thermoélasticité classique où ($\partial\epsilon/\partial T|_{\sigma=cte} = \lambda_{th} > 0$). On observe toutefois que cette pente ne reste pas constante et décroît progressivement pour s'annuler pour un niveau de contrainte σ_{inv} .

Au-delà de σ_{inv} , la pente $\partial\epsilon/\partial\theta$ devient négative, en fait de plus en plus négative avec l'augmentation du niveau de contrainte, traduisant une prépondérance progressive des effets caoutchoutiques. Pour s'en convaincre, il suffit de reprendre l'expression de la contrainte dans le cas du modèle affine, en négligeant les (petites) déformations élastiques :

$$\sigma \approx KT(e^{2\epsilon} - e^{-\epsilon}) \quad (4-36)$$

et de calculer $\partial\epsilon/\partial\theta$ lors d'un processus à contrainte constante. Il vient immédiatement :

$$(e^{2\epsilon} - e^{-\epsilon})dT + T(2e^{2\epsilon} + e^{-\epsilon})d\epsilon = 0 \quad (4-37)$$

soit

$$\frac{\partial\epsilon}{\partial T} = -\frac{(e^{2\epsilon} - e^{-\epsilon})}{T(2e^{2\epsilon} + e^{-\epsilon})} \leq 0 \quad (4-38)$$

pour des déformations positives ou nulles.

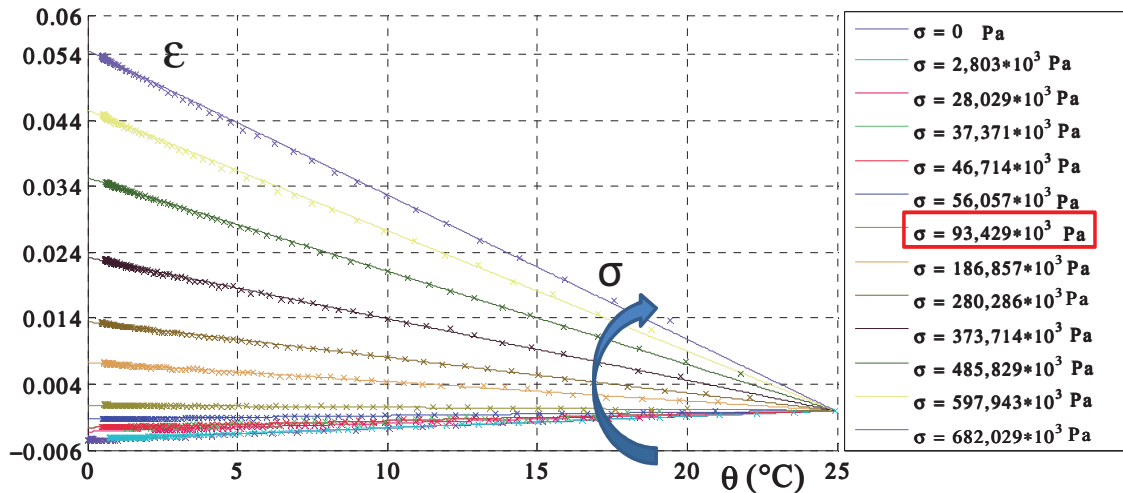


Figure 4-6 : Fluage sous chargement thermique à contrainte fixée ;
échantillon de section droite $l_0 = 5$ mm et $e_0 = 2,1$ mm.

La contrainte σ_{inv} est ici de l'ordre de $93.5 \cdot 10^3$ Pa et les déformations restent, pour ce type d'essais, inférieures à 10%. Ainsi pour des chargements thermiques correspondant à des variations de température θ de l'ordre de 25 °C, on peut vérifier numériquement que la pente $\partial \epsilon / \partial T$ (Eq. (4-38)) reste quasi-constante ($T = T_e + \theta$ est la température absolue, avec $T_e \approx 293$ K).

L'accumulation de points obtenue aux basses températures s'explique simplement par le fait que le chargement thermique (Fig. 4-4 b) est un retour à l'équilibre thermique et que la fréquence d'échantillonnage est constante au cours du temps.

4.1.5.3. Essais cycliques

Afin d'identifier les paramètres matériels intervenant dans l'écriture de l'énergie libre, des essais cycliques ont été réalisés pour des amplitudes et des niveaux de déformation légèrement supérieurs à ceux des essais de fluage, de façon à assurer une prépondérance des effets caoutchoutiques.

La Figure 4-7 présente un chargement en déformation, où la déformation est imposée et ondule d'environ 10% autour d'une valeur moyenne de 25 %. La déformation moyenne

imposée et l'amplitude retenue sont telles que l'on reste bien durant les cycles au-dessus de l'inversion thermoélastique.

La Figure 4-7 montre aussi les variations de température moyenne de la partie utile de l'échantillon. On peut noter que les oscillations de température sont bien en phase avec le chargement, conformément à ce que prévoit la forme de la source caoutchoutique dans une situation quasi-adiabatique (très peu de déphasage entre signaux température et contrainte).

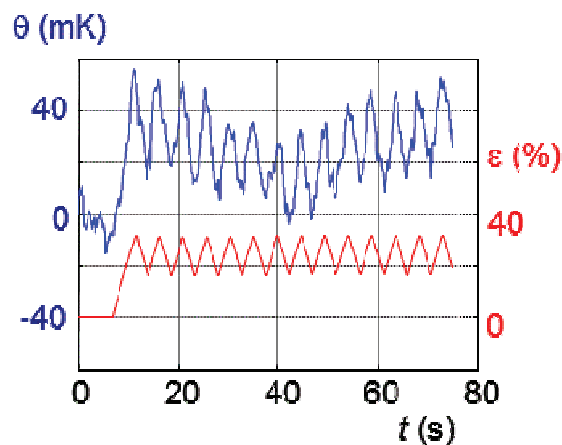


Figure 4-7 : Fluage sous chargement thermique à contrainte fixée ;
échantillon de section droite $l_0 = 5$ mm et $e_0 = 2,1$ mm.

Les oscillations de température restent faibles (20 mK) et sont perturbées par les inévitables fluctuations de température ambiante.

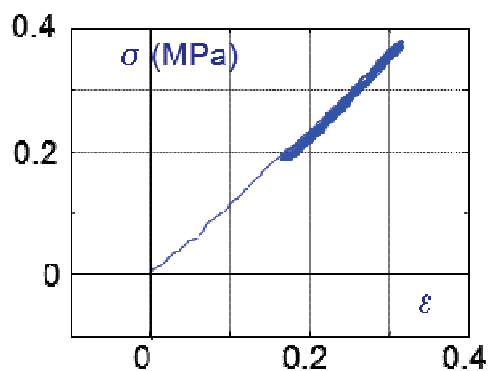


Figure 4-8 : Réponse mécanique

La réponse mécanique est tracée à la Figure 4-8. La correspondance entre la contrainte de Cauchy et la déformation de Hencky est quasi biunivoque en première approximation et

même quasi-linéaire, ce qui est conforme aux deux expressions de la contrainte proposée en (Eq. 4-34) pour des niveaux de déformation modérés et de très faibles variations de température. Cette propriété sera reprise lors de l'identification du modèle.

L'énergie de déformation w_{def} est calculée à partir des mesures de déformation et de contrainte alors que la chaleur mise en jeu w_{ch} , est déterminée *via* le modèle thermique simplifié (modèle « 0D ») en réajustant la constante de temps τ_{th} de retour à l'équilibre en fonction de l'élongation de l'éprouvette (*cf.* Chapitre 3). La constante de temps τ_{th}^0 correspondant à l'échantillon déchargé, est estimée *via* un lissage de la branche d'exponentielle correspondant à un retour à l'équilibre thermique. La qualité de ce type d'estimation est illustrée par un exemple donné Fig. 4-9.

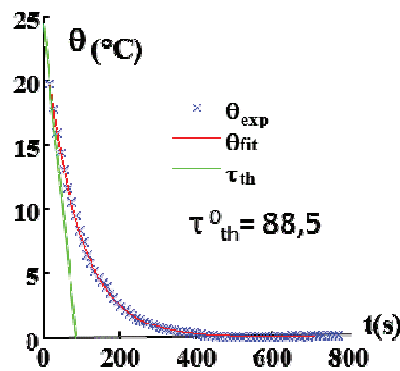


Fig.4-9 : Lissage, par une branche d'exponentielle, d'un retour à l'équilibre thermique.
 Estimation de la constante de fuite en « 0D ».

On rappelle que la légitimité de l'approximation d'un retour à l'équilibre par une branche exponentielle en temps peut être montrée analytiquement (Chrysochoos, 1995), en s'appuyant sur la solution spectrale du problème de diffusion dans un parallélépipède, partant d'un champ de température homogène, les fuites à sa frontière étant proportionnelles au déséquilibre thermique.

Le bilan d'énergie correspondant au chargement qui précède est présenté Figure 4-10. La bonne superposition des courbes représentant l'évolution de w_{def} et w_{ch} (aux erreurs près induites par les dérives de la température ambiante...), permet de confirmer le bien fondé, sur le plan thermodynamique, de l'analogie des gaz parfaits pour des matériaux au comportement de type « élastique entropique ».

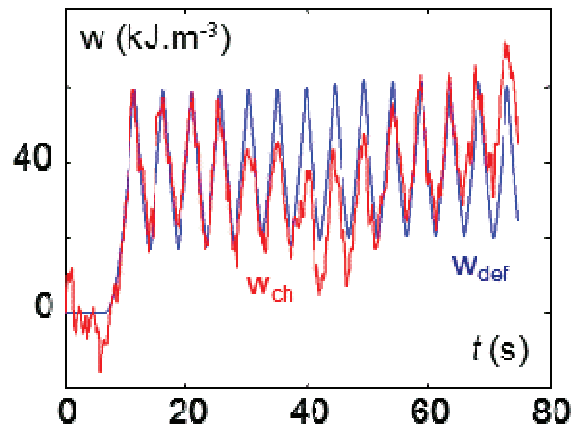


Figure 4-10 : Bilan d'énergie : énergie de déformation et chaleur mise en jeu.

On rappelle que pour de tels matériaux (*cf.* Eq. (4-13)), la puissance mécanique fournie pour déformer la matière se transforme instantanément et totalement en puissance calorifique (source de couplage).

4.1.5.4. Identification des paramètres du modèle

Les paramètres thermo-physiques intervenant dans l'équation de la chaleur ont été obtenues de la façon suivante :

- La masse volumique ρ a été obtenue par pesée : $\rho = 950 \text{ kg.m}^{-3}$.
- La chaleur spécifique est fournie par le caoutchoutier : $C = 1150 \text{ J.kg}^{-1}\text{K}^{-1}$

Le coefficient de dilatation thermoélastique est déterminé *via* les essais de fluage à bas niveau de contrainte : $\lambda_{\text{th}} = 2.10^{-4} \text{ K}^{-1}$.

Le coefficient K_c , intervenant dans la source de couplage caoutchoutique, est estimé en s'appuyant sur la réponse thermique simulée par le modèle. En effet, durant l'essai choisi, les sources thermoélastiques sont négligeables devant la source de couplage caoutchoutique. Il est alors possible d'identifier le coefficient K_c en minimisant l'écart entre les signaux de sources de couplage caoutchoutique déterminées expérimentalement (*i.e.* à partir des mesures de températures) et calculées (*i.e.* à partir des mesures mécaniques).

La valeur de $K_c = 1110 \text{ Pa.K}^{-1}$ a été retenue.

Enfin le module E a été identifié en s'appuyant sur une expression linéarisée de l'Eq.(4-34) et d'une mesure du module apparent observé expérimentalement (de l'ordre de 1,2 MPa, *cf.* Fig.4.8), et une fois choisie la constante K_c du modèle caoutchoutique. Le calcul a donné un module de l'ordre de $E = 100$ MPa. Cette valeur, environ 100 fois plus importante que la raideur apparente du caoutchouc, montre clairement que la contribution élastique doit rester cinématiquement faible.

4.1.5.5. Pertinence du modèle

Une fois les paramètres du modèle connus, il est possible de contrôler la pertinence du modèle proposé, en effectuant la simulation des essais précédents.

La Figure 4-11 reprend les essais de fluage sous chargement thermique. Non seulement le modèle est capable de retrouver qualitativement l'effet d'inversion thermoélastique, (ce qui avait déjà été montré dans la thèse d'Honorat (Honorat, 2006)), mais encore, le lot de paramètres identifiés permet à la simulation de retrouver de façon quantitativement correcte les résultats d'expérience.

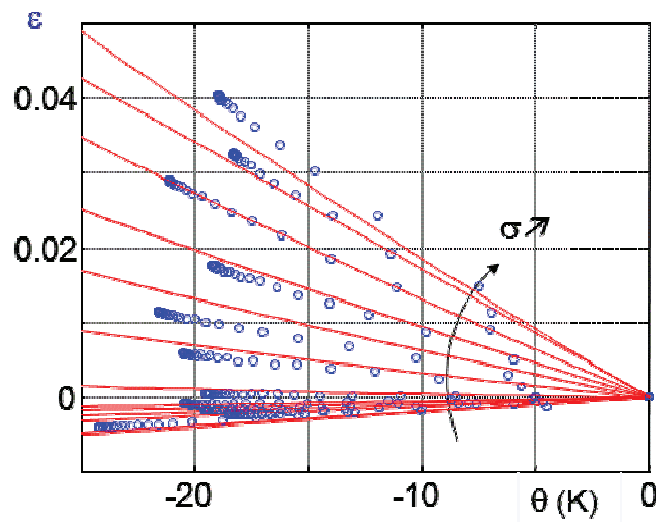


Figure 4-11 : Fluage sous chargement thermique à contrainte fixée ;
(o) expérience, (--) modèle

La Figure 4-12 a montre la réponse mécanique lors de l'essai cyclé et la Figure 4-12 b, la réponse thermique. Si la confrontation des réponses mécaniques est satisfaisante, on peut

estimer que celle des réponses thermiques l'est nettement moins. On rappelle à ce niveau que le signal thermique est extrêmement faible (il reste toutefois significatif !) et est perturbé par les inévitables dérives de l'ambiante à ce niveau de signal (20-40 mK). Le modèle ne reproduit évidemment pas ces effets de dérive, d'où le caractère quasi-périodique du signal thermique calculé, signal périodique en phase avec la sollicitation.

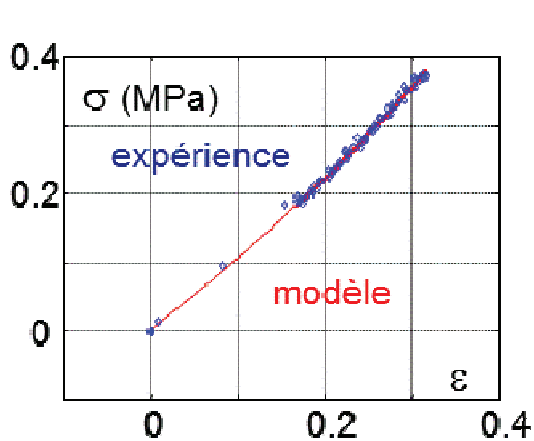


Figure 4-12 a: Réponses mécaniques ;
(o) expérience, (--) modèle

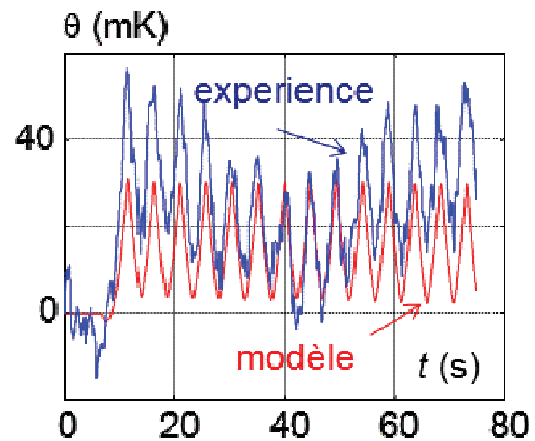


Figure 4-12 b : Réponses thermiques ;
(r) expérience, (b) modèle

Sur le plan énergétique, la confrontation des énergies de déformation calculées et mesurées est évidemment bonne vu la qualité de la réponse mécanique simulée. Sur le plan calorimétrique, comme pour les effets thermiques, la qualité de la confrontation souffre des effets de faibles dérives de l'ambiante. Les variations de chaleur mise en jeu au cours d'un demi-cycle sont toutefois correctement reproduites, ce qui est parfaitement logique dans la mesure où l'on s'est basé sur ces amplitudes durant les cycles pour estimer K_c .

4.2 Comportement caoutchoutique aux fortes élongations

Il s'agit ici d'examiner le comportement du caoutchouc naturel pour des élongations supérieures ($\lambda > 2$). Comme précédemment, le chargement mécanique comporte :

- une mise en charge de l'éprouvette A (Fig. 4-13), permettant d'atteindre un certain niveau de pré-élongation,
- puis d'une série, plus ou moins longue, de N cycles d'amplitude B modérée,
- et enfin d'un retour à effort nul (pouvant engendrer une faible élongation résiduelle).

Notons que l'amplitude des cycles est choisie suffisamment grande pour garantir, sur le plan thermique, un bon rapport signal sur bruit, mais aussi suffisamment faible pour que l'analyse thermomécanique développée puisse être représentative d'un niveau d'élongation moyen caractéristique.

Dans ce qui suit, on présente plusieurs essais dont les cycles sont réalisés à très basse fréquence ($f_i < 0.1$ Hz) en jouant :

- sur les élongations λ_{moy} ,
- sur le nombre N de cycles (typiquement 5 ou 40 cycles)
- sur le nombre d'échantillons utilisés (1 éprouvette par chargement, 1 éprouvette pour une série de chargements)

Aux basses fréquences, B est fixé à $B = 30$ mm.

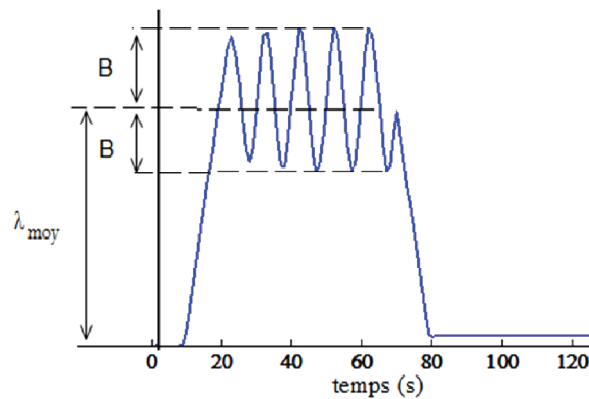


Figure 4-13: Caractéristiques des chargements retenus : λ_{moy}
élongation moyenne, B amplitude, N nombre de cycles avant décharge

4.2.1. Essai de type [$\lambda_{\text{moy}}=2/3.1/4.2$, $B=30$, $N=5$, $E_p=1$] - $f_i < 0.1$ Hz

Pour ce type d'essai une seule éprouvette a été utilisée ($E_p=1$). Afin de détecter les éventuels effets d'histoire, les résultats obtenus seront évidemment comparés à un essai du même type où l'échantillon est remplacé à chaque nouvelle pré-élongation (cf. 4.2.2).

La Figure 4-14 présente, pour les 3 pré-élongations, en (a) la réponse en force, imposée par le chargement (pilotage en déplacement), en (b) la réponse mécanique force-élongation et en (c) les variations de températures induites par le chargement.

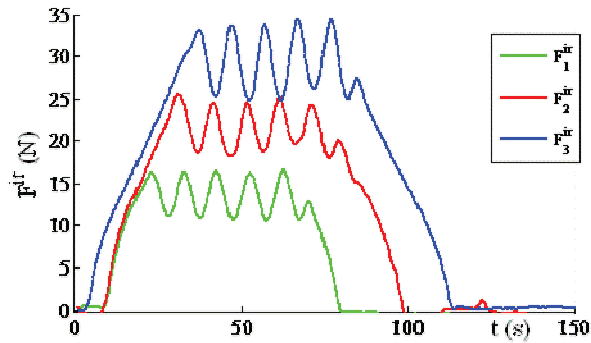


Figure 4-14 a : Evolution de la force pour les 3 élongations

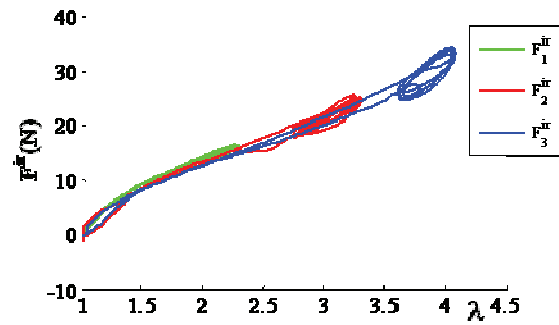


Figure 4-14 b : Réponses force-élongation

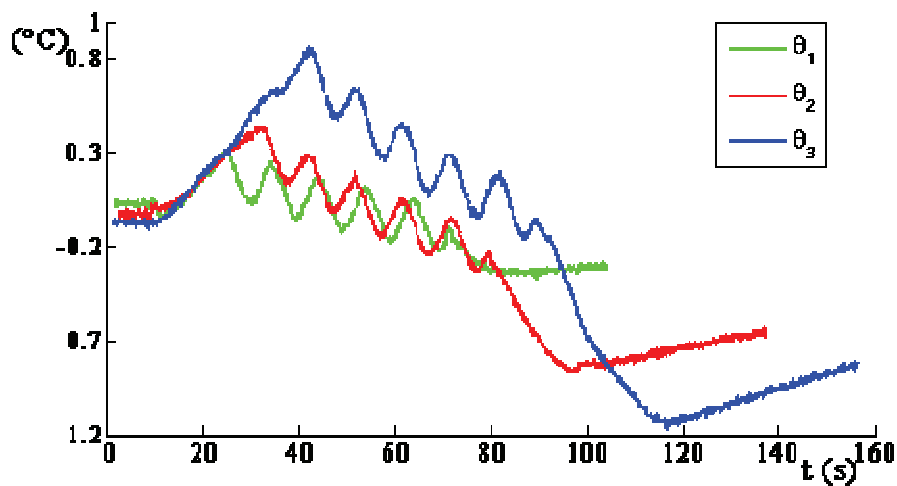


Figure 4-14 c : Evolution de la variation de température

La réponse force-élongation fait apparaître, lors des cycles, des boucles d'hystérésis. Un zoom sur 2 des 5 cycles du second chargement est proposé Fig. 4-15.

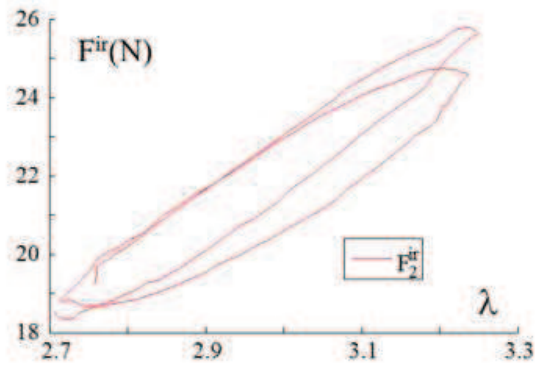


Figure 4-15 : Exemple de boucles d'hystérésis

Il convient de rappeler à ce niveau que le signal analogique de la cellule de force de la machine d'essai est transféré au système Synchrocam qui le numérise puis l'insère dans les fichiers d'images IR (d'où l'appellation F^{ir}). La dilatation λ , est quant à elle, déduite des images de granularité (caméra CCD) en utilisant les marqueurs. Les boucles d'hystérésis obtenues apparaissent importantes ; l'obtention à ce niveau de résultats fiables est importante car ces réponses mécaniques interviennent dans le calcul de la puissance mécanique de déformation et donc dans l'établissement du bilan de puissance. Nous revenons ci-après sur ce point.

La réponse thermique se compose d'un échauffement monotone durant la pré-élongation et d'une oscillation de la température durant les cycles. L'échauffement est de l'ordre du °C, bien plus important que les quelques dizaines de mK observées au voisinage de l'inversion thermoélastique. La décroissance de la température observée cycle après cycle a été attribuée (après analyse calorimétrique) au retour progressif à l'équilibre thermique. En effet après le fort auto-échauffement initial induit par la pré-élongation, si les sources sont ensuite de moindre intensité, elles ne peuvent contrebalancer le maintien à une température de déséquilibre.

Lors de la décharge, la température de l'échantillon passe sous la température d'équilibre, ce qui prouve l'existence de sources négatives à la décharge. La tendance à l'échauffement lors des charges et au refroidissement lors des décharges est, ici encore, compatible avec l'existence d'un effet de couplage entropique.

Les caractéristiques du bilan d'énergie doivent permettre de vérifier :

- si l'effet est purement entropique ($w'_{\text{ext}} = w'_{\text{ch}}$),
- si une dissipation se superpose à ces effets de couplage ($d_1 > 0$)
- et/ou si d'autres couplages ou mécanismes de stockage/déstockage d'énergie existent (e.g. effets calorifiques associés aux mécanismes de cristallisation/fusion sous contrainte, ou variations cycliques d'énergie interne).

Le bilan en puissance obtenu pour des cycles autour de $(\lambda_{\text{moy}})_1 \approx 2$ est présenté Figure 4-16.

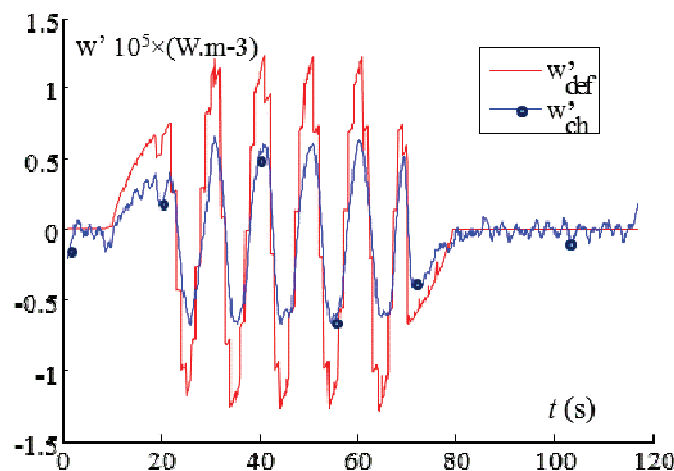


Figure 4-16 : Bilan de puissance : mécanique (---) et calorifique (-o-)
 $(\lambda_{\text{moy}})_1 \approx 2.0$

Avec la prudence qui s'impose, à chaque fois qu'il s'agit d'interpréter des résultats obtenus à partir de mesure délicates, en suivant un protocole de traitement non moins délicat, les résultats de la Figure 4-16 permettent d'observer que :

- l'effet de couplage caoutchoutique reste présent, mais il semble ne plus être le mécanisme prépondérant vu qu'un écart d'amplitude existe désormais entre puissances mécanique et calorifique.
- la bonne symétrie du signal puissance calorifique par rapport à l'axe des abscisses durant les cycles indique le caractère indétectable (négligeable) de la puissance dissipée. En effet, l'existence d'une dissipation significative aurait entraîné une dissymétrie du signal (dérive d'ensemble du signal vers les puissances positives).
- les écarts entre puissance mécanique et calorifique sont significatifs et croissent de façon presque homothétique durant les cycles.

Si les 2 premières observations restent dans le droit fil de ce qui précède (modèle entropique, théorie « élastique » non dissipative...), le dernier point reste plus délicat. Il l'est d'autant plus qu'il se produit systématiquement sur tous les types d'essais réalisés à basse fréquence et que nous montrerons par la suite. Certes, il est possible d'évoquer l'existence d'un autre mécanisme de couplage comme le mécanisme de cristallisation/fusion sous contrainte. La littérature (Toki *et al.*, 2000), (Trabelski *et al.*, 2003) signale toutefois que, quand ce mécanisme existe, il apparaît plus tard, en général à des λ de l'ordre de 4. Ce mécanisme rentre bien en compétition avec le couplage entropique vu que le matériau consommera de l'énergie mécanique pour assurer la cristallisation et libérera une chaleur de fusion à la décharge.

Cependant, le caractère précoce, inattendu, des écarts à la réponse entropique conduit à une certaine réserve, le caractère homothétique des écarts en particulier pouvant faire penser à une (des) erreur(s) systématique(s) dans le traitement des données. Naturellement, de nombreux contrôles ont été effectués (étalonnages des capteurs, numérisation et échantillonnage des signaux, métrologie, programmation du traitement des données). Ces contrôles n'ont, au moment de la rédaction de ce travail, pas entraîné de modification majeure de la forme du bilan proposé Fig. 4-16.

Les bilans de puissance obtenus pour des élongations moyennes de l'ordre de $(\lambda_{\text{moy}})_2 \approx 3$ et $(\lambda_{\text{moy}})_3 \approx 4$, sont présentés Fig. 4-17 a,b.

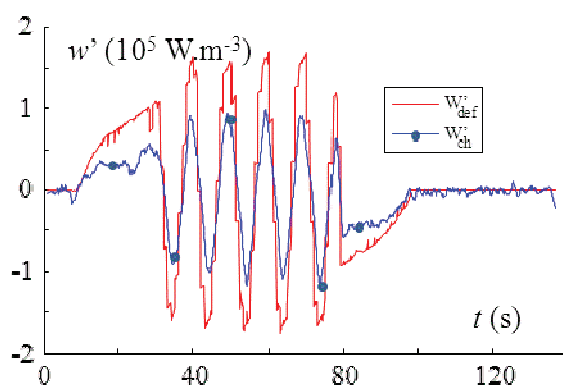


Figure 4-17 a : Bilan de puissance :
mécanique (---) et calorifique (-o-)
 $(\lambda_{\text{moy}})_2 \approx 3.1$

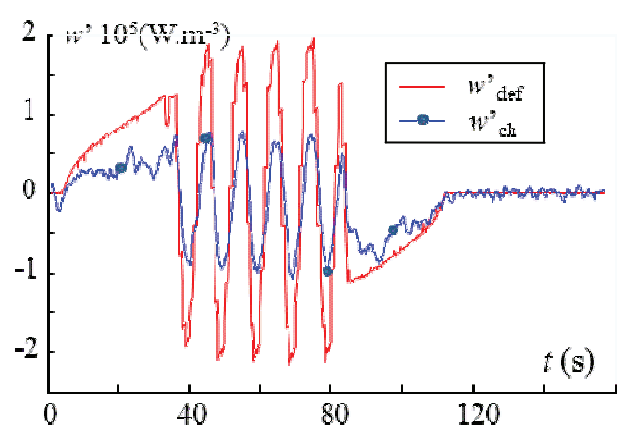


Figure 4-17 b : Bilan de puissance :
mécanique (---) et calorifique (-o-)
 $(\lambda_{\text{moy}})_3 \approx 4.2$

L'allure générale du bilan ne change pas. On retrouve la présence d'un effet entropique et le caractère indétectable de la dissipation intrinsèque. Le fait d'augmenter le niveau de pré-élongation ne joue donc pas de rôle ici dans le développement d'une éventuelle dissipation. Il n'y a pas d'effet de seuil comme on en trouve en élastoplasticité.

En ce qui concerne l'étendue maximale atteinte par la puissance mécanique au cours des cycles, on observe une augmentation progressive naturelle (le matériau étant durcissant). Par contre, en ce qui concerne l'étendue maximale de la puissance calorifique, elle reste dans un rapport R_w quasi-constant avec l'étendue maximale de l'énergie mécanique quand on passe de $\lambda_{\text{moy}} = 2$ à $\lambda_{\text{moy}} = 3$, et augmente sensiblement de $\lambda_{\text{moy}} = 3$ à $\lambda_{\text{moy}} = 4$. Le tableau Tab. 4-1 récapitule de façon quantitative ces résultats :

λ_{moy}	2.0	3.1	4.2
$\max w'_{\text{def}} - \min w'_{\text{def}} \cdot 10^5 \text{ W.m}^{-3}$	1,25	1,65	1,8
$\max w'_{\text{ch}} - \min w'_{\text{ch}} \cdot 10^5 \text{ W.m}^{-3}$	0,65	0,85	0,75
R_w	1,92	1,94	2,4

Tab. 4-1 : Comparaison des bilans de puissance ($E_p=1$)

L'augmentation du rapport R_w pour des dilatations de l'ordre de $\lambda_{\text{moy}}=4$ va bien dans le sens de l'existence d'un effet de cristallisation/fusion croissant avec l'élongation. Les résultats énergétiques, tels qu'ils apparaissent ici, montrent que ces effets sont présents très (trop ?) tôt, vu que R_w est bien plus proche de 2 que de 1, cette dernière valeur caractérisant un comportement entropique.

4.2.2. Essai de type [$\lambda_{\text{moy}}=2/3.1/4.2$, $B=30$, $N=5$, $E_p=3$] - $f_l < 0.1$ Hz

Ce nouveau type d'essai a très exactement la même structure que celle des essais qui précèdent en 4.2.1, hormis le fait que l'on change d'échantillon à chaque nouvelle dilatation moyenne. Ce type d'essai a été réalisé pour éprouver la dispersion des résultats d'une éprouvette à l'autre et pour contrôler qu'une série de charge telle que celle vue

précédemment, n'engendre pas des effets d'histoire significatifs, un matériau dit élastique n'ayant pas de mémoire, si ce n'est celle de sa configuration relâchée.

Comme précédemment, La Figure 4-18 présente, pour les 3 pré-élongations, en (a) la réponse en force, imposée par pilotage en déplacement, en (b) la réponse mécanique force-dilatation et en (c) les variations de températures induites par le chargement.

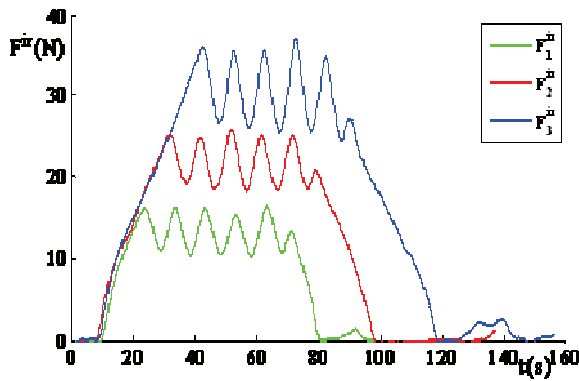


Figure 4-18 a : Evolution de la force pour les 3 élongations

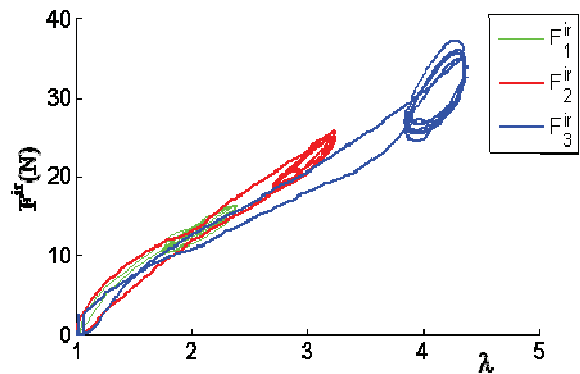


Figure 4-18 b : Réponses force-élongation

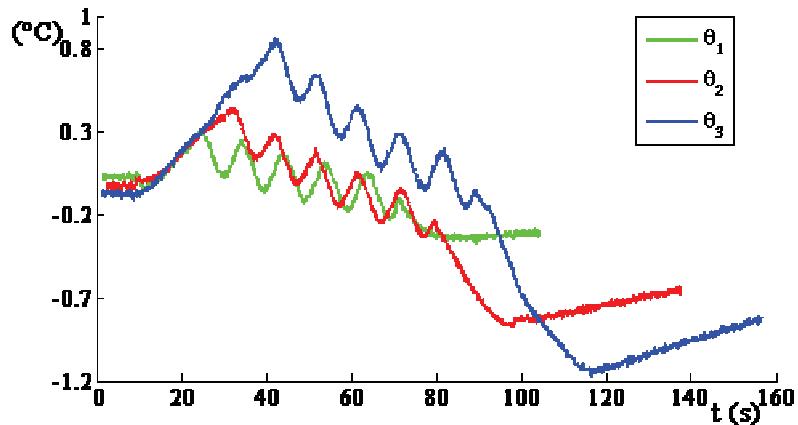


Figure 4-18 c : Evolution de la variation de température

On retrouve l'allure générale des courbes présentées à la Figure 4-14. Pour chaque pré-élongation, on retrouve lors des cycles les mêmes efforts moyens soit respectivement 13, 22 et 30 N. La taille des boucles d'hystérésis reste aussi très semblable en fonction du niveau moyen d'élongation. Les réponses thermiques, sont elles aussi, très proches. Pour s'en convaincre, on a tracé Figure 4-19, les 2 réponses en température pour le 3^{ème} niveau d'élongation $\lambda_{\text{moy}} = 4.2$ de l'échantillon sollicité déjà 2 fois auparavant ($E_p=1$) et celui sollicité pour la première fois ($E_p=3$).

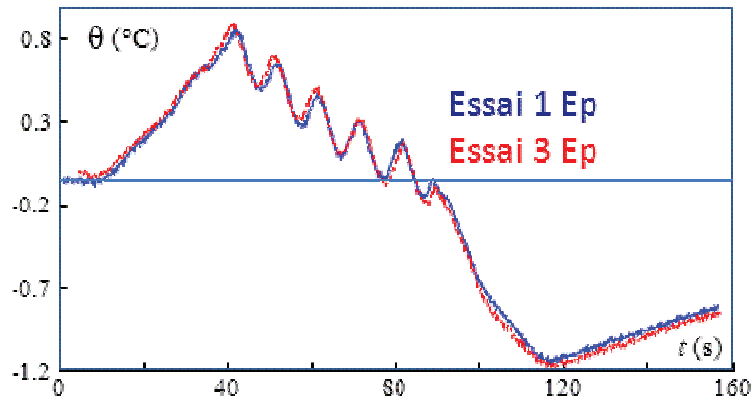


Figure 4-19 : Comparaison de la réponse thermique de 2 éprouvettes sollicitées dans les mêmes conditions de chargement, une éprouvette étant vierge, l'autre ayant déjà subi de pré-chargeement.

Les bilans de puissance obtenus pour $(\lambda_{\text{moy}}) \approx 2$ et 4 sont présentés respectivement Figure 4-20 a, b.

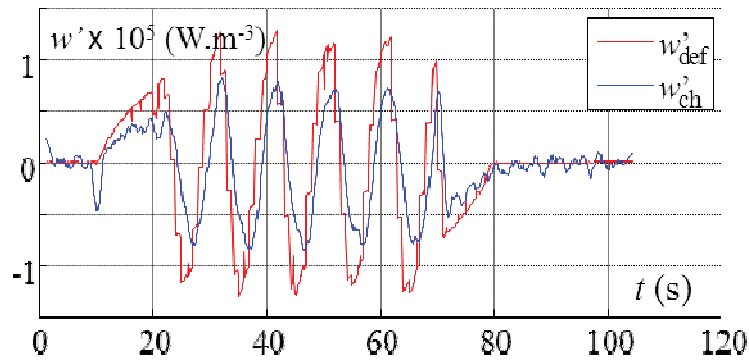


Figure 4-20 a: Bilan de puissance : mécanique (---) et calorifique (-o-); $(\lambda_{\text{moy}})_1 \approx 2.0$

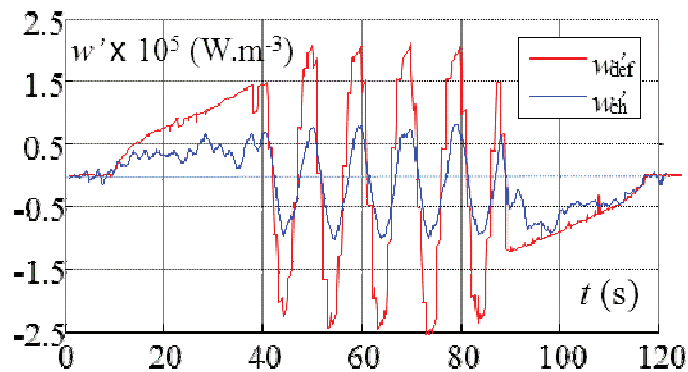


Figure 4-20 b: Bilan de puissance : mécanique (---) et calorifique (-o-); $(\lambda_{\text{moy}})_3 \approx 4$

Là encore les résultats sont fort semblables à ceux qui précèdent. On donne, dans le tableau 4-2, les étendues des puissances mécaniques et calorifiques obtenues pour les deux pré-élongations ainsi que le rapport R_w .

λ_{moy}	2,0	4,2
$\max w'_{\text{def}} - \min w'_{\text{def}} \cdot 10^5 \text{ W.m}^{-3}$	1,25	1,75
$\max w'_{\text{ch}} - \min w'_{\text{ch}} \cdot 10^5 \text{ W.m}^{-3}$	0,7	0,7
R_w	1,8	2,5

Tab. 4-2 : Comparaison des bilans de puissance ($E_p=3$)

4.2.3. Essai de type $[[\lambda_{\text{moy}}=3.1/4.2, B=30, N=40, E_p=2]- f_l < 0.1 \text{ Hz}]$

Ce type d'essai se distingue des précédents par le nombre de cycles. On passe ici de 5 à 40 cycles. L'idée est de contrôler si la décroissance de la température lors des premiers cycles, observée précédemment se périodise progressivement et se symétrise par rapport à l'équilibre thermique une fois que les fuites de chaleur s'équilibrent lors des phases de charge et de décharge pour chacun des cycles. Cette évolution temporelle remarquable de la température devient possible lorsque les puissances calorifiques mises en jeu à la charge et à la décharge sont elles aussi symétriques et de moyenne nulle sur un cycle. L'analyse de la réponse thermique permet alors simplement de conclure à l'absence de source de dissipation intrinsèque significative.

La Figure 4-21 montre l'évolution de l'effort pour les cycles associés aux 2 niveaux de pré-élongation. On retrouve des niveaux moyens d'effort de l'ordre de 22 N pour $\lambda_{\text{moy}}= 3,1$ et 30 N pour $\lambda_{\text{moy}} = 4,2$, légèrement plus bas que précédemment.

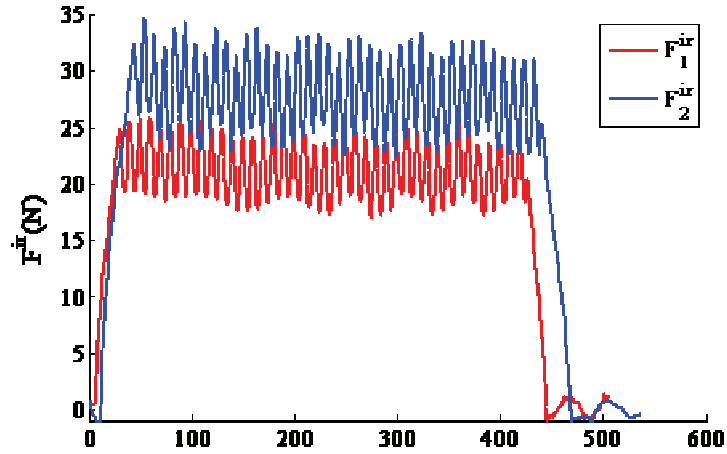


Fig. 4-21 : Evolution de l'effort pour les deux niveaux de pré-allongements :

$$(\lambda_{\text{moy}})_1 \approx 3.1, (\lambda_{\text{moy}})_2 \approx 4.2, N = 40 \text{ cycles}$$

Les réponses mécaniques force-dilatation sont présentées Fig. 4-22. Les 40 boucles d'hystérésis ne se superposent pas et s'entrelacent sans montrer toutefois une tendance nette comme il en existe parfois (adoucissement ou durcissement cyclique).

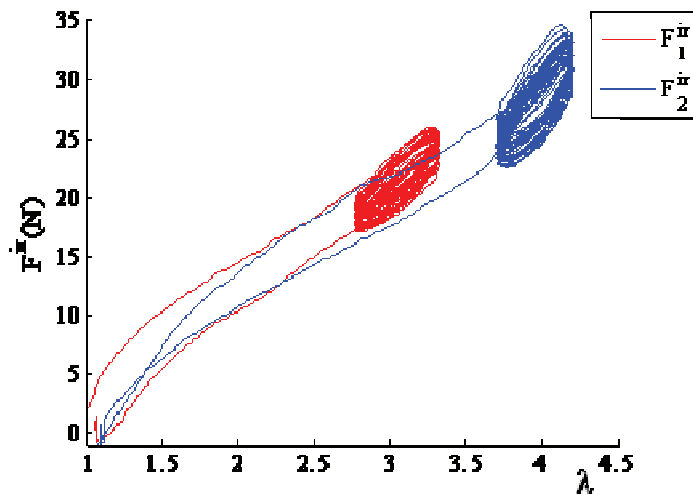


Fig. 4-22 : Réponses force-dilatation :

$$(\lambda_{\text{moy}})_1 = 3.1, (\lambda_{\text{moy}})_2 = 4.2, N = 40 \text{ cycles}$$

Les variations de température associées aux chargements mécaniques sont présentées Fig.4-23. On retrouve bien la décroissance progressive de la température moyenne par cycle, induite

par l'équilibrage progressif des fuites de chaleur entre l'éprouvette et le milieu extérieur. Au bout d'environ une vingtaine de cycles, les réponses se périodisent comme cela était attendu, compte-tenu de la valeur du temps de retour à l'équilibre thermique de l'échantillon.

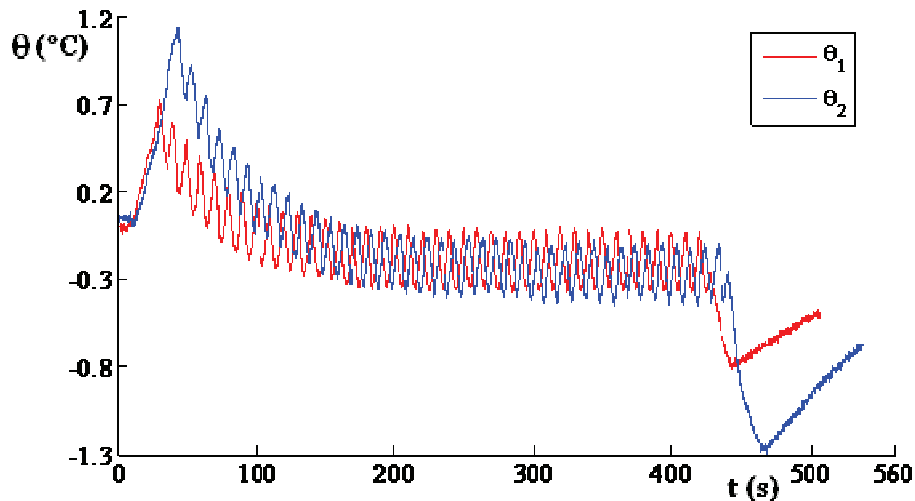


Fig. 4-23 : Variations de température :

$$(\lambda_{\text{moy}})_1 = 3.1, (\lambda_{\text{moy}})_2 = 4.2, N = 40 \text{ cycles}$$

Par contre, il semble que la stabilisation, du moins pour l'essai à $(\lambda_{\text{moy}})_1 = 3.1$, se fasse à un peu moins de 0.2 K sous la température ambiante. Ici ce résultat, est un peu surprenant et provient certainement d'une mauvaise estimation (ou d'une très légère dérive) de la température d'équilibre. Il se traduira forcément, lors du calcul des sources *via* l'équation de la chaleur, par une légère dissymétrie des sources, la source moyenne sur un cycle étant négative. C'est exactement l'effet inverse que l'on aurait dû observer si le chargement cyclique avait été accompagné d'une dissipation significative !

Les bilans de puissance pour les deux pré-élongations sont présentés Fig. 4-24 et Fig. 4-25. L'essai $(\lambda_{\text{moy}})_1$ donne des sources w'_{ch} qui sont immédiatement symétriques et périodiques alors que sur la première partie de l'essai les températures, elles, ne le sont pas. Ce résultat est encourageant car il prouve que le modèle thermique simple choisi (« 0D ») et son identification (estimation de τ_{th}) rendent quantitativement bien compte des échanges thermiques entre l'éprouvette et son environnement.

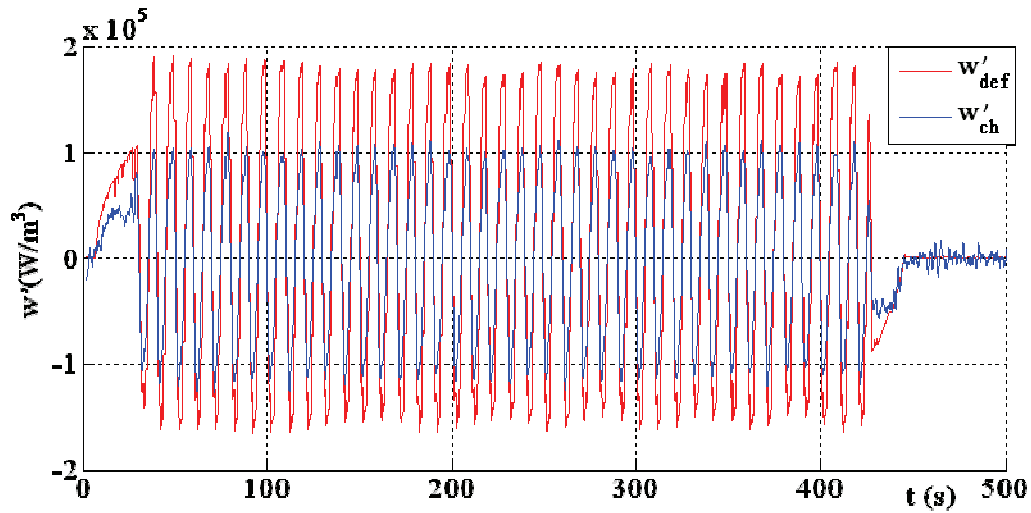


Fig. 4-24 : Bilan de puissance :

$$(\lambda_{\text{moy}})_1 = 3.1, N = 40 \text{ cycles}$$

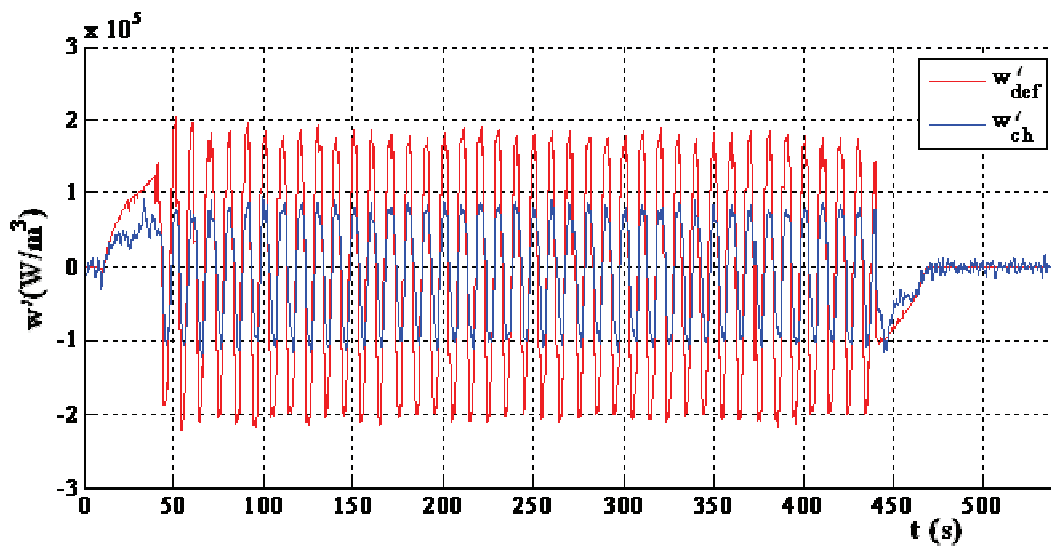


Fig. 4-25 : Bilan de puissance :

$$(\lambda_{\text{moy}})_2 = 4.2, N = 40 \text{ cycles}$$

L'essai $(\lambda_{\text{moy}})_2$ donne des sources w'_{ch} qui sont, elles aussi, immédiatement périodiques alors mais pas parfaitement symétriques. Elles semblent osciller entre environ $+0.9 \cdot 10^5 \text{ W}\cdot\text{m}^{-3}$ et $-1 \cdot 10^5 \text{ W}\cdot\text{m}^{-3}$. Comme il a été dit, ceci est une conséquence directe du léger déséquilibre thermique observé Fig. 4.23. Plutôt attribuée à une erreur sur les mesures de température, elle ne sera pas interprétée comme une propriété intrinsèque du comportement thermomécanique.

Nous admettrons donc, que pour de basses fréquences d'excitation (<0.1 Hz), la réponse calorimétrique du matériau suit plutôt un comportement entropique, avec des niveaux de dissipation qui sont indétectables avec les moyens de mesure mis en œuvre, et ce même pour des dilatations allant jusqu'à $\lambda_{\text{moy}}=4,2$ (pas de seuil dissipatif comme en plasticité).

4.2.4. Essais cycliques à hautes fréquences

Afin de mettre en évidence l'existence d'éventuels effets dissipatifs (de type visqueux) qui viendraient se superposer aux effets de couplage ou variations d'énergie interne, l'idée naturelle a été d'augmenter la fréquence de chargement. Des essais ont donc été réalisés à des fréquences de 10 et 60 Hz.

Ces essais sont réalisés sur la machine hydraulique MTS 810. Comme précédemment, les échantillons sont pré-allongés. Cette pré-élongation (λ_{moy}) est, ici, réalisée assez grossièrement en déplaçant les colonnes de la machine d'essai, la course du vérin hydraulique étant trop limitée (± 100 mm). Le chargement mécanique comprend une série de cycles sur une durée de 600 s aux fréquences de 10 et 60 Hz et ce, pour plusieurs pré-élongations. L'amplitude des cycles en déplacement imposé décroît avec la fréquence à cause des effets d'inertie du vérin et des systèmes d'attache, une trop grande amplitude pouvant mettre en défaut le système d'asservissement du vérin.

Dans le cas d'essais « rapides » (en fréquence) et « longs » (en temps), et afin de ne pas avoir des fichiers de données fournis par les caméras trop importants à stocker puis à traiter, nous avons choisi, pour estimer la puissance mécanique moyenne perdue dans une boucle d'hystérésis, une technique hétérodyne. L'idée est de reconstruire un signal périodique en s'appuyant sur plusieurs (dizaines) de cycles, en choisissant des fréquences d'échantillonnage et de chargement incommensurables.

Sur le plan thermique et calorimétrique, nous nous sommes limités dans ce qui suit, pour des raisons de temps, à l'observation de la température moyenne au cours du temps que l'on a comparée à la température d'équilibre que doit atteindre l'éprouvette quand toute la puissance mécanique perdue dans le cycle se transforme intégralement en chaleur. Ce simple contrôle

permet alors de vérifier si, contrairement à ce qui avait été observé à basse fréquence, les effets dissipatifs deviennent prépondérants à haute fréquence.

4.2.4.1. Essai [$f_L = 10$ Hz/ $\lambda_{\text{moy}} = 4.83$ / $B = \pm 5$ mm]

Les Figures 4-26a,,b, présentent la qualité des signaux « déformation » (allongement) et force reconstruits sur une période. Si le déplacement (imposé) est choisi périodique, la réponse en force n'est pas forcément périodique. Durant les essais, on a observé une certaine relaxation cyclique provenant du matériau lui-même et/ou d'un léger glissement des têtes dans les mors à rouleaux (Fig.4-26d). Le signal force n'étant pas périodique, nous avons limité la reconstruction d'une boucle d'hystérésis en nous limitant à quelques secondes de traitement (e.g. 10 secondes = 100 cycles) prises aux 3/4 de la durée totale du chargement.

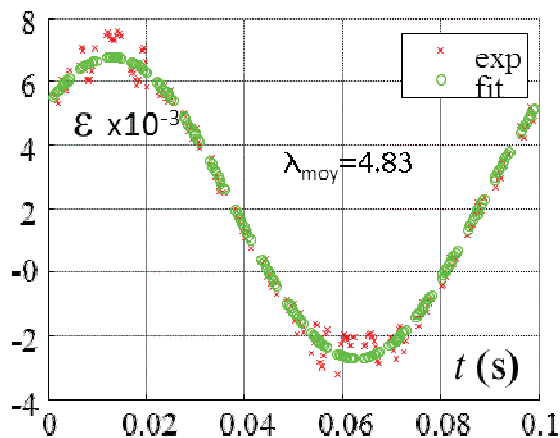


Fig. 4-26 a : reconstruction du signal déformation sur une période et lissage par moindres carrés.

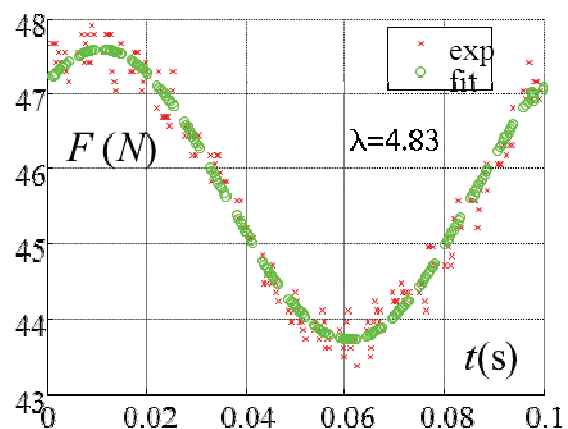


Fig. 4-26 b : reconstruction du signal force sur une période et lissage par moindres carrés.

Les fonctions d'approximation choisies pour lisser, par moindres carrés, la force et la déformation sont de la forme :

$$\varepsilon(t) = a \cos(2\pi f_L t) + b \sin(2\pi f_L t) + c \quad (4-39)$$

$$F(t) = d \cos(2\pi f_L t) + e \sin(2\pi f_L t) + f \quad (4-40)$$

La fréquence de chargement f_L est identifiée systématiquement pour chaque essai à partir des données mécaniques fournies par la machine d'essai. On vérifie ainsi que cette fréquence correspond bien à la consigne.

La boucle d'hystérésis correspondant au chargement présenté Fig. 4-26 a, est tracée Fig. 4-26 c, pour un temps t_0 choisi pour débuter l'hétérodynage d'environ 450 s après le début du test.

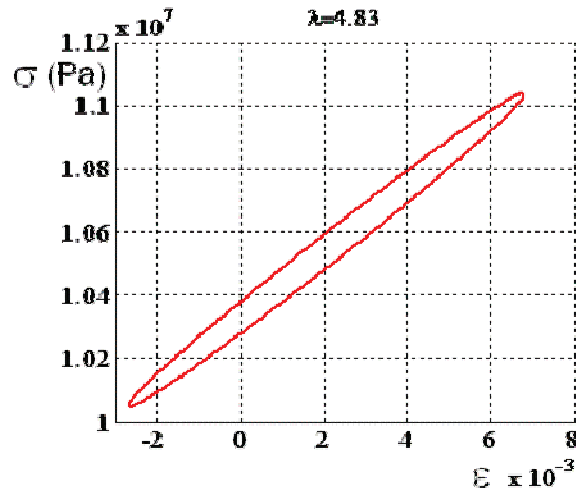


Fig. 4-26 c : reconstruction de la boucle d'hystérésis à partir des forces et déformations lissées.

Le calcul de la puissance mécanique moyenne sur le cycle s'écrit pour un chargement uniaxial :

$$\bar{w}'_{def} = f_L \int_{t_0}^{t_0+f_L^{-1}} w'_{def} dt = f_L \int_{t_0}^{t_0+f_L^{-1}} \sigma \dot{\epsilon} dt \quad (4-41)$$

En utilisant alors les expressions analytiques (4-39) et (4-40), on obtient, après intégration :

$$\bar{w}'_{def} = f_L (ae - bd) S_0^{-1} \lambda_{moy} \quad (4-42)$$

Le Tableau 4-3 donne les coefficients du lissage optimal obtenu ainsi que l'estimation de la puissance moyenne perdue dans le cycle.

a	b	c	d	e	f	\bar{w}'_{def}
(N)	(N)	(N)	$\times 10^{-4}$	$\times 10^{-4}$	$\times 10^{-4}$	(kW.m ⁻³)
1,49	1,21	45,65	33	34	21	7,8

Tab. 4-3 : Lissage de la boucle d'hystérésis et estimation de \bar{w}'_{def} : $f_L=10$ Hz, $\lambda_{moy}=5,27$

La Figure 4-26 d montre l'évolution de la variation de la température moyenne en fonction du temps. Le rapport signal sur bruit est tel qu'aucune tendance n'est vraiment discernable.

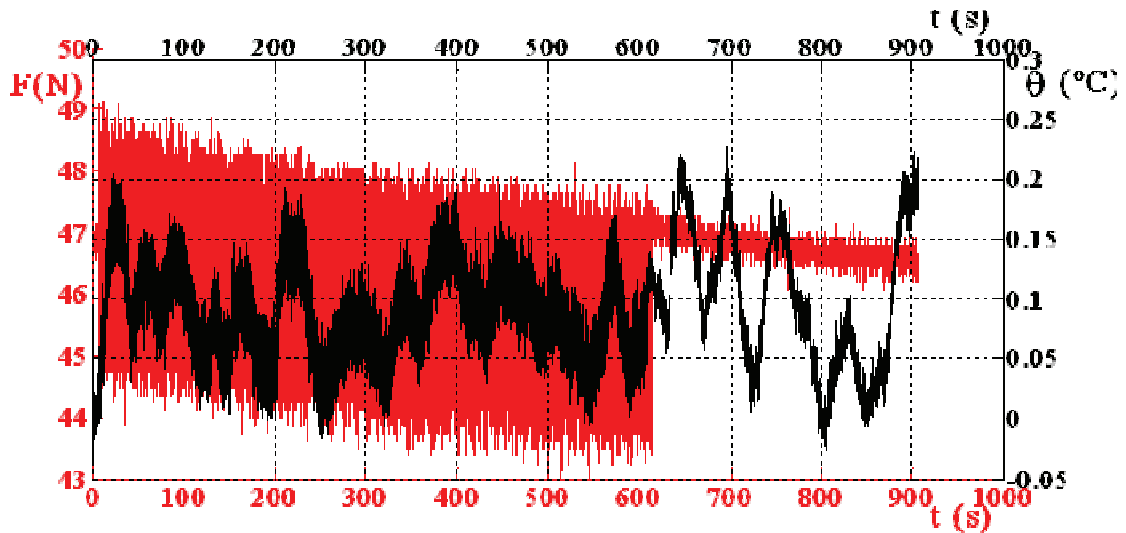


Fig. 4-26 d : Evolution de la variation de température moyenne et de la force

Durant le chargement ($t < 600s$), les fluctuations thermiques « haute fréquence » semblent plus importantes qu'après arrêt du chargement. Cet effet est dû en fait au sous-échantillonnage des variations de température induites par le couplage caoutchoutique. Il reste qu'aux basses fréquences, les fluctuations du signal thermique ne permettent pas de déceler un quelconque auto-échauffement induit par une dissipation d'énergie. Il est intéressant à ce niveau de calculer le niveau d'auto-échauffement que l'on aurait dû observer si toute l'énergie mécanique perdue dans le cycle avait été dissipée en chaleur.

Une estimation simple considère une dissipation moyenne par cycle constante et calcule la variation de température une fois le régime thermique stationnaire atteint (*cf.* Eq. (3-11)). L'auto-échauffement est alors directement proportionnel à la puissance dissipée, la constante de proportionnalité étant le temps de fuite pour un niveau de pré-élongation donné (*cf.* Eq. (3-12)):

$$\theta_d^{sta} \approx \frac{\tau_{th}^{0D}}{\sqrt{\lambda_{moy}}} \frac{\bar{w}'_{def}}{\rho C} \quad (4-43)$$

On trouve, avec les valeurs obtenues (Tab. 4-3) et une constante de fuite τ_{th}^{0D} d'environ 135 s, un auto-échauffement de $\theta_d^{sta} \approx 0,45$ °C, valeur supérieure aux fluctuations observées ici. On peut donc légitimement conclure que la boucle d'hystérésis n'est pas, ici, générée de façon prépondérante par les effets dissipatifs intrinsèques.

Remarque :

Notons que la force a aussi été représentée sur la Figure 4.26 d. On retrouve la baisse progressive du niveau de pré-tension discutée plus haut. Cette baisse continue même après l'arrêt du chargement cyclique.

4.2.4.2. Essai [$f_L = 10$ Hz/ $\lambda_{moy} = 7,07$ / $B = \pm 5$ mm]

A la même fréquence, le même type d'essai a été repris avec cette fois-ci une pré-élongation correspondant à $\lambda_{moy} = 7,07$. A ce niveau-là, et selon la littérature (cf. Chapitre 1), les mécanismes de cristallisation/fusion sont présents.

La Figure 4-27 a montre la boucle d'hystérésis obtenue en suivant le même protocole de traitement des données mécaniques que précédemment. Le Tableau 4-4 fournit les paramètres du lissage ainsi qu'une estimation de la puissance mécanique perdue dans le cycle.

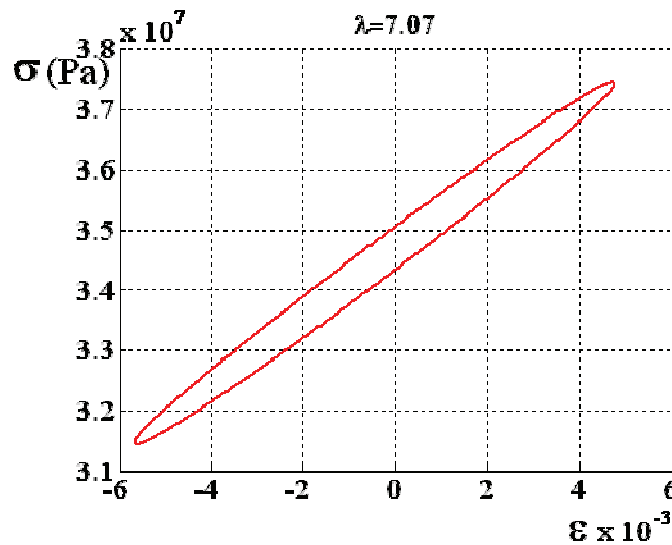


Fig. 4-27 a : reconstruction de la boucle d'hystérésis à partir des forces et déformations lissées.

a	b	c	d	e	f	\bar{w}'_{def}
(N)	(N)	(N)	$\times 10^{-4}$	$\times 10^{-4}$	$\times 10^{-4}$	(kW.m ⁻³)
-8,08	-2,16	102,03	-68	-20	-4,65	61,54

Tab. 4-4 : Lissage de la boucle d'hystérésis et estimation de \bar{w}'_{def}

$$f_L=10 \text{ Hz}, \lambda_{moy}=7,07$$

Comme précédemment, il est possible de calculer la variation de température obtenue en situation stationnaire correspondant à une dissipation totale de l'aire d'hystérésis. On trouve avec une élongation de $\lambda_{moy}=7,07$, $\theta_d^{sta} \approx 2,89$ °C. Cette valeur est très supérieure aux fluctuations observées Figure 4-27 b, mais aussi 5 fois supérieure à l'essai précédent (pour des niveaux de contraintes 3 fois plus importants). Durant l'essai, on constate une certaine tendance à l'échauffement après 300 s de chargement cyclé d'environ 0.2 °C, mais ceci est plus probablement un effet de dérive qu'une conséquence des effets dissipatifs. En effet, on voit mal comment les effets dissipatifs apparaîtraient seulement à ce moment tardif du chargement.

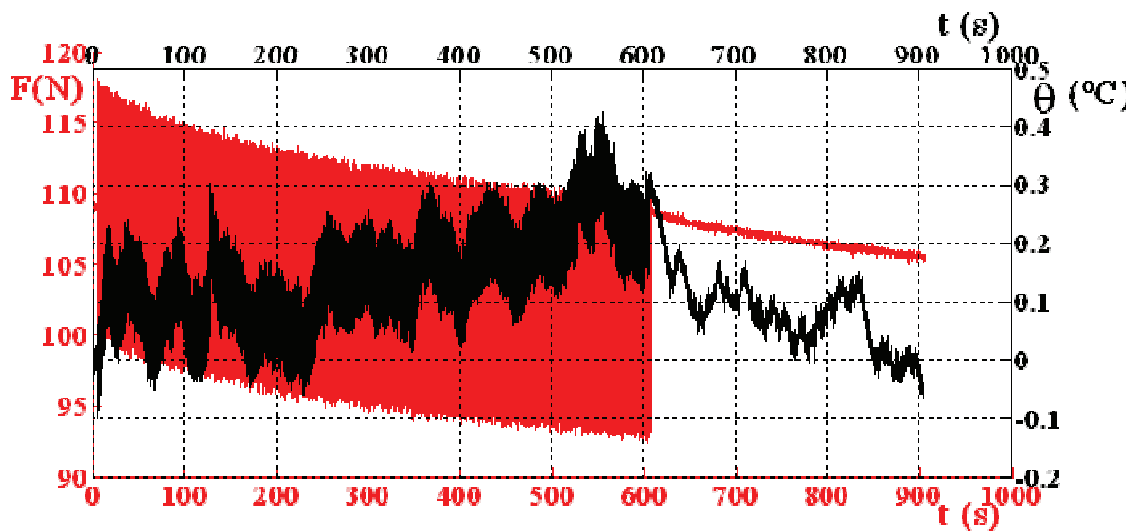


Fig. 4-27 b : Evolution de la variation de température moyenne et de la force

4.2.4.3. Essai [$f_L = 60 \text{ Hz}$ / $\lambda_{\text{moy}} = 5,27$ / $B = \pm 0,5 \text{ mm}$]

Des essais à 60 Hz ont été aussi envisagés. Cependant afin de ne pas mettre en défaut le système d'asservissement de la machine d'essai, l'amplitude des cycles d'élongation a été réduite à $\pm 0,5 \text{ mm}$. Cette contrainte technique est importante car en termes de vitesse de déformation maximale atteinte durant un cycle, ce second cas de chargement à 60 Hz offre une vitesse d'environ 0.12 s^{-1} , du même ordre de grandeur que les 0.14 s^{-1} atteinte à 10 Hz mais pour une amplitude de cycle de $\pm 0,5 \text{ mm}$. Il reste toutefois intéressant de voir, à ces fréquences, si un cycle d'hystérésis existe, quel est son coût énergétique et qu'elle est (ou plutôt qu'elle n'est pas) la nature de cette énergie. En effet, en augmentant la fréquence de sollicitation, la période du cycle devient petite et l'on tend vers une certaine «adiabaticité» au sens où dans un cycle les échanges de chaleur n'ont pas le temps de se développer. Dans une telle situation, on peut montrer que l'influence des mécanismes de couplage, sur la formation d'une aire d'hystérésis, devient négligeable. En l'absence d'effets dissipatifs observables, on sait alors que les cycles mécaniques ne sont pas des cycles thermodynamiques auxquels on peut associer des variations monotones d'énergie interne (*cf.* Chapitre 2) et donc une évolution microstructurale.

Les Figures 4-28 a,b montrent la qualité des lissages effectués sur un cycle reconstruit *via* la technique hétérodyne.

Le Figure 4-28 c tend à prouver qu'à 60 Hz pour un cycle en déformation d'étendue 0.1%, une boucle d'hystérésis continue d'exister. Les paramètres de lissages fournis Tab.4.5 conduisent à une estimation de la puissance mécanique moyenne perdue dans un cycle de l'ordre de $3,75 \text{ kW.m}^{-3}$, directement associée à la taille de l'aire d'hystérésis.

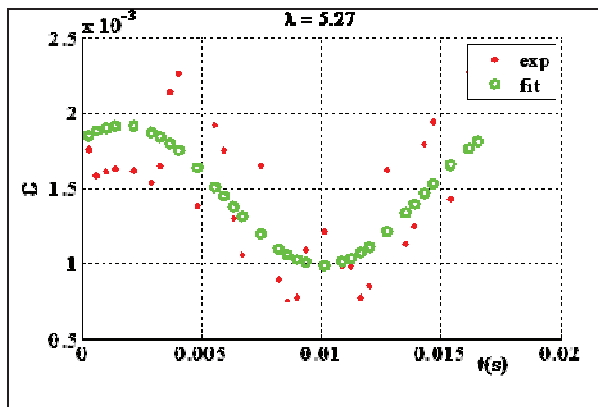


Fig. 4-28 a : reconstruction du signal déformation sur une période et lissage par moindres carrés.

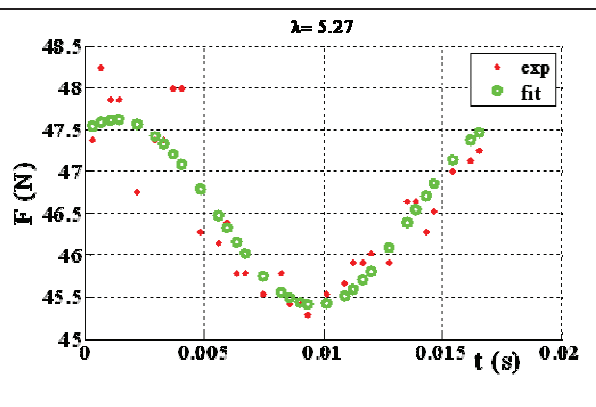


Fig. 4-28 b : reconstruction du signal force sur une période et lissage par moindres carrés.

<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	<i>f</i>	\bar{w}'_{def}
(N)	(N)	(N)	$\times 10^{-4}$	$\times 10^{-4}$	$\times 10^{-4}$	(kW.m ⁻³)
0,98	0,53	46,51	3,69	2,81	15	3,75

Tab. 4-5 : Lissage de la boucle d'hystérésis et estimation de \bar{w}'_{def}

$$f_L = 60 \text{ Hz}, \lambda_{moy} = 5,27$$

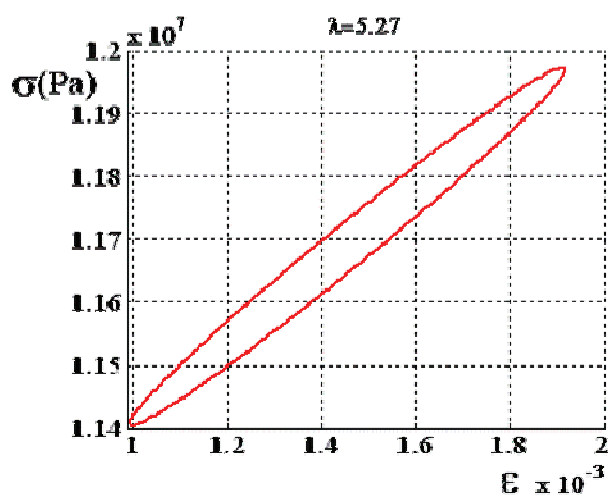


Fig. 4-28 c : reconstruction de la boucle d'hystérésis à partir des forces et déformations lissées.

L'évolution de la température est montrée à la Figure 4.28 d. Une fois encore, les fluctuations de température ne permettent pas de distinguer une tendance quelconque à l'auto-

échauffement. On constate par ailleurs que les fluctuations hautes fréquences de la température restent du même ordre de grandeur pendant et après la durée du chargement. Ceci est dû au caractère « adiabatique sur un cycle » qui tend à faire disparaître les effets du couplage sur la température mais aussi certainement au sous-échantillonnage plus sévère à 60 qu'à 10 Hz.

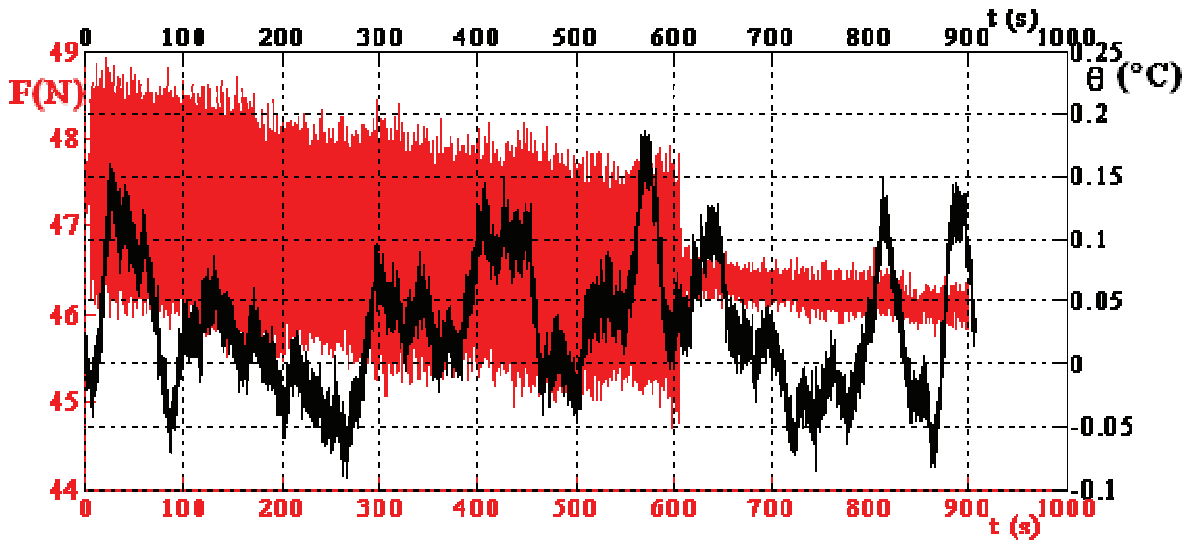


Fig. 4-28 d : Evolution de la variation de température moyenne et de la force

La température d'autoéchauffement en cas de dissipation totale de l'énergie perdue dans les boucles d'hystérésis aurait été, ici, de 0.2 °C.

4.2.4.4. Essai [$f_L = 60$ Hz/ $\lambda_{\text{moy}} = 7,48$ / $B = \pm 0,5$ mm]

Un essai à 60 Hz a aussi été réalisé pour des élongations assurant l'existence d'un effet cristallisation/fusion. En dépit du très fort taux d'élongation ($\lambda_{\text{moy}} = 7,48$), rien ne change fondamentalement sur le plan énergétique.

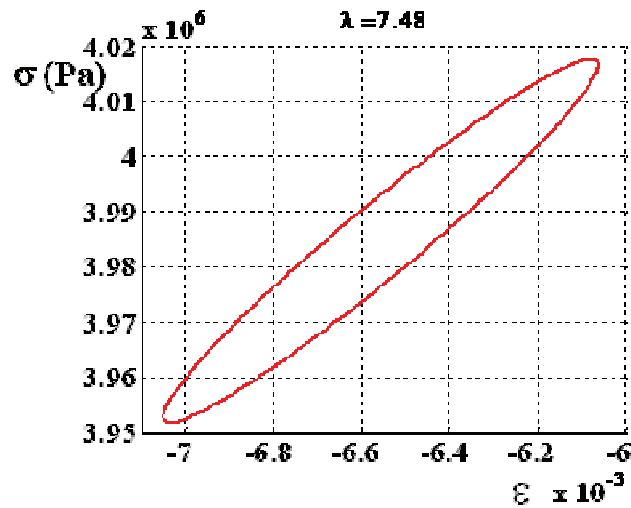


Fig. 4-29a : reconstruction de la boucle d'hystérésis à partir des contraintes et déformations lissées.

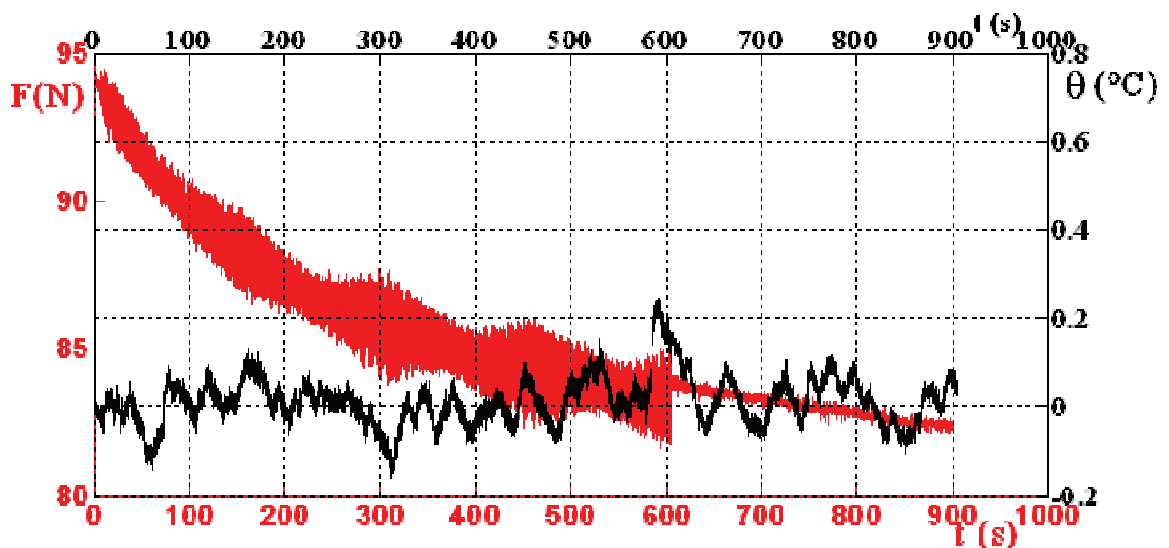


Fig. 4-29b : Evolution de la variation de température moyenne et de la force

La figure 4-29a montre la boucle d'hystérésis lissée. Les paramètres de lissage correspondants sont présentés Tab. 4-6. La puissance mécanique moyenne associée au cycle est d'environ $5,82 \text{ kW.m}^{-3}$. Avec le nouveau taux d'élongation, cette puissance devrait correspondre, dans un cas totalement dissipatif, à un autoéchauffement de l'ordre de $0,27 \text{ }^\circ\text{C}$, supérieur aux fluctuations observées Fig. 4-29b.

a	b	c	d	e	f	\overline{w}'_{def}
(N)	(N)	(N)	$\times 10^{-4}$	$\times 10^{-4}$	$\times 10^{-4}$	(kW.m ⁻³)
0.1373	0,6408	84	-0,3	4,93	-66	5,82

Tab. 4-6 : Lissage de la boucle d'hystérésis et estimation de \overline{w}'_{def}

$$f_L=60 \text{ Hz}, \lambda_{moy}=7,48$$

4.3. Conclusions partielles

Avec les réserves qui s'imposent dès que l'on interprète des résultats d'expériences délicates, l'analyse énergétique du comportement thermomécanique du caoutchouc naturel, réalisée ici, semble montrer que les mécanismes de couplage sont bien prépondérants aux bas taux d'élongation comme aux forts et que les effets dissipatifs, qu'ils soient de nature plastique (sensibles au niveau de contrainte) ou visqueux (sensibles à la vitesse de déformation) restent indétectables.

A faibles niveaux d'élongation, les essais ont permis de retrouver l'effet d'inversion thermoélastique mentionné dans la littérature. Puis, en augmentant ce niveau d'élongation, les essais ont montré que la réponse énergétique s'écartait assez rapidement de celle d'un matériau élastique entropique. L'écart va, en fait, dans le sens d'une apparition précoce mais progressive d'un autre effet de couplage ou de stockage d'énergie, que l'on a associé aux mécanismes de cristallisation/fusion sous contrainte.

L'analyse de la réponse mécanique nous a conduit dans tous les cas à construire une boucle d'hystérésis, et ce, même aux fréquences d'excitation élevées. Dans ce dernier cas, l'influence des effets de couplage sur la taille d'hystérésis décroît rapidement. Cette décroissance est liée au rapport du temps de cycle sur la constante de temps de fuite. Dans cette situation, l'énergie associée à une boucle d'hystérésis pourrait donc être principalement assimilée à une variation d'énergie interne. Cela a déjà été observé, d'une certaine façon, en fatigue cyclique sur des aciers (Chrysochoos *et al.*, 2008), où une dissipation par cycle peut être détectée à ce même niveau de fréquence (50 Hz) sans pour autant égaler la puissance moyenne de déformation par cycle. Il y a donc dans ces deux cas, une augmentation de l'énergie interne du matériau à chaque nouveau cycle, traduisant une évolution monotone de l'état microstructural.

Chapitre 5 – Conclusions et perspectives

Ce travail de thèse a eu pour objectif principal d'observer, *via* des techniques d'imagerie quantitative, les effets thermomécaniques accompagnant la déformation du caoutchouc naturel. Plus précisément, nous avons principalement cherché à analyser la nature énergétique des boucles d'hystérésis mécanique apparaissant lors de chargements cyclés et généralement attribuée, dans la littérature, à des effets dissipatifs intrinsèques.

Le bilan de ces trois années de thèse a été présenté dans ce mémoire de la façon suivante.

Il débute naturellement par un positionnement de notre travail par rapport aux acquis de la littérature. C'est pourquoi, dans un premier temps, la bibliographie relative aux élastomères a été étudiée, en se focalisant tout particulièrement sur les effets thermomécaniques, et notamment, sur ceux qui accompagnent la déformation du caoutchouc naturel. Ce travail d'analyse nous a conduit à introduire la notion importante d'élasticité entropique (ou caoutchoutique) et d'évoquer le fameux phénomène dit d'inversion thermoélastique qui apparaît pour des élongations modérées de l'ordre de $\lambda=1,2$.

L'élasticité entropique repose sur l'hypothèse thermodynamique fondamentale qui stipule que l'énergie interne d'un tel matériau est indépendante de son état de déformation et, qu'à l'instar du gaz parfait, cette énergie interne n'est fonction que d'une seule variable, qui n'est pas l'entropie, mais la température.

Un autre mécanisme important a été relevé, qui apparaît à de plus forts taux d'élongation, et lié à la réorganisation des macromolécules lors de leur mise en tension. Il s'agit du mécanisme de cristallisation sous contrainte qui apparaît donc durant la charge et disparaît – on parle alors, *a contrario*, de fusion – à la décharge. Ce mécanisme semble pouvoir être assimilé à une transformation de phase solide-solide du premier ordre, s'accompagnant d'une chaleur latente.

L'existence de ces multiples interactions thermomécaniques (effets dissipatifs, thermoélasticité standard, élasticité entropique, cristallisation/fusion) justifie pleinement le fait de travailler dans un cadre thermomécanique qui permet alors de construire un bilan complet d'énergie et doit donc faciliter l'interprétation des résultats d'essai. C'est ce cadre

théorique d'interprétation qui a été proposé dans un second chapitre. Il s'agit du cadre des Matériaux Standard Généralisé. Il aboutit à une forme d'équation de diffusion de la chaleur qui sera reprise au chapitre suivant et simplifiée pour estimer les sources de chaleur mises en jeu lors de la déformation, à partir des champs de température fournis par une caméra infrarouge. Ce cadre permet aussi d'analyser les différentes causes énergétiques conduisant à l'existence de boucles d'hystérésis mécanique. On constate alors qu'en plus des effets dissipatifs, l'existence d'un mécanisme de couplage thermomécanique fort en situation non isotherme et non adiabatique, ou encore une variation d'énergie interne lors d'un cycle, peut aussi engendrer une réponse hystérétique.

Une fois le cadre théorique en place, les divers dispositifs expérimentaux et techniques de traitements utilisés, ont été tour à tour présentés. La présentation offerte ici reste succincte mais fait, par contre, référence aux travaux de l'équipe doctorale d'accueil dans le domaine de l'analyse thermographique et/ou cinématique. Le chapitre insiste toutefois sur les difficultés spécifiques liées à l'utilisation du banc de thermographie couplé à un banc d'extensométrie optique, dans le cas d'un matériau sollicité parfois à de très fort taux d'élongation (*e.g.* $\lambda=7$) et pour lequel les variations de température induites par la déformation restent très faibles (souvent de quelques $1/10$ °C).

Le chapitre suivant décrit ensuite les essais réalisés et les résultats obtenus.

Nous avons souhaité dans un premier temps revenir sur le fameux effet d'inversion thermoélastique. Des essais complémentaires de ceux de la littérature (Anthony, 1942), ont été réalisés et utilisés pour identifier un modèle de comportement, déjà proposé dans la thèse d'Honorat (Honorat, 2006). Ce modèle volontairement simple propose de sortir du cadre de l'élasticité « pure » pour ré-interpréter le phénomène d'inversion comme une compétition entre deux mécanismes de couplage mécanique fort. Les résultats obtenus lors d'essais cycliques à température ambiante constante et de fluage à différents niveaux de contrainte sous chargement thermique, permettent alors d'identifier le modèle et de vérifier sa légitimité.

La suite des essais a été consacrée à l'analyse énergétique des boucles d'hystérésis observées, lors de chargements cycliques, dès que les taux d'élongation deviennent importants. Des séries plus ou moins longues de cycles, pilotés en allongement, ont été appliquées à des éprouvettes étant pré-allongées. Plusieurs taux de pré-élongation ont été envisagés ainsi que

Conclusions et perspectives

plusieurs fréquences de chargement de façon à faire varier la vitesse de déformation. Sur le plan de l'analyse énergétique, le paramètre pré-élongation avait pour but de mettre en évidence d'éventuels effets de seuil, alors que le paramètre fréquence, un éventuel effet du temps.

Le premier résultat à mettre en avant est certainement l'absence, qui peut surprendre, d'effets dissipatifs intrinsèques dans toutes les situations envisagées. Sur un plan thermique, la positivité de la dissipation intrinsèque doit engendrer, lors de chargement cyclique des auto-échauffements, qui sont, dans des conditions données et constantes d'échange avec le milieu extérieur, d'autant plus importants que la dissipation est prépondérante devant les autres sources de chaleur. En revanche, les sources de couplage s'inversent avec la sollicitation donnant alors des réponses thermiques qui tendent à devenir périodiques en se symétrisant par rapport à la température d'équilibre.

C'est ce qui a été clairement observé à basse fréquence ($f_L \approx 0.1$ Hz) pour des taux d'élongation allant jusqu'à des niveaux de pré-élongation $\lambda > 7$. Nous avons aussi observé que la réponse énergétique s'écartait rapidement, avec l'augmentation du taux de pré-élongation, d'une réponse élastique entropique « pure » pour laquelle le rapport puissance mécanique de déformation sur taux de chaleur mise en jeu, est égal à 1. L'augmentation de ce rapport va dans le sens de l'existence d'un second couplage thermomécanique associé ici aux mécanismes de cristallisation/fusion. Ce mécanisme apparaît ici à des taux d'élongation de l'ordre de $\lambda = 2,3$, ce qui est nettement plus précoce que ce qui est annoncé dans la littérature ($\lambda = 4$).

A haute vitesse de déformation (typiquement $0,1 \text{ s}^{-1}$), deux fréquences de chargement cyclique ont été envisagées (10/60 Hz) pour deux amplitudes de cycle (5/0,5 mm), en faisant varier encore une fois le taux de pré-élongation, dont 2 seulement sont envisagés dans le mémoire ($\lambda = 4/7$). Dans tous les cas, les conclusions sont sensiblement les mêmes. L'analyse des réponses mécaniques conduit à l'existence d'une boucle d'hystérésis dont l'aire est calculée en suivant une technique hétérodyne. Parallèlement, les variations de température induites par le chargement sont observées et ne font apparaître aucun auto-échauffement significatif sortant du bruit thermique. Un calcul d'un auto-échauffement théorique est fait à

partir de l'estimation des aires d'hystérésis en supposant cette aire entièrement dissipée. Les ordres de grandeur obtenus sont à chaque fois nettement supérieur au bruit thermique.

Par ailleurs, le passage à 10 et 60 Hz réduit considérablement le temps des cycles par rapport au temps de diffusion, rendant le cycle quasi-adiabatique sur le plan des échanges thermiques. On sait, et l'expérience le montre ici, que dans un tel cas, la contribution des couplages thermomécaniques à l'existence d'une aire d'hystérésis disparaît. La présence de la boucle doit alors être attribuée à une variation d'énergie interne, indiquant que le cycle mécanique n'est plus alors un cycle thermodynamique. L'état interne du matériau évolue, cycle après cycle.

Ces conclusions ont naturellement des conséquences très importantes en termes de compréhension et de modélisation des mécanismes microstructuraux associés à la déformation des élastomères. Il convient, donc, de garder une prudente réserve, les essais et les traitements ayant conduits à ces résultats restant particulièrement délicats.

Les suites à donner à ce travail sont donc nombreuses, tant sur le plan expérimental que théorique.

Sur le plan expérimental tout d'abord, la synchronisation des caméras visible et infrarouge est à améliorer, surtout dès que des essais rapides sont envisagés. Un simple retard dans la datation des images peut conduire à des erreurs importantes, notamment dans la construction des boucles d'hystérésis. Par ailleurs, un protocole de vérification systématique du nombre d'images doit être mis en œuvre. Dès que l'on s'intéresse à des chargements périodiques, la moindre image « sautée » peut avoir des conséquences importantes (analyse de Fourier).

Sur le plan de l'extensométrie optique, nous nous sommes limités ici à une simple estimation de la déformation longitudinale en utilisant des marqueurs. Les techniques de corrélation d'image de granularité développées au Laboratoire devraient permettre de conquérir une information cinématique bien plus riche. Dans d'autres applications, ce sont des champs de déformation 2D qui ont été utilisés dans les analyses expérimentales. La difficulté technique ici est la mise en place d'un mouchetis, souvent fait à partir de projection de peintures noire et blanche qui doit résister ici aux grandes élongations. Tout décollement de peinture entraînerait une perte locale de signature optique et interdirait toute corrélation.

Conclusions et perspectives

Sur le plan infrarouge, le problème est du même ordre. Les grandes déformations envisagées nous ont conduits à ne pas utiliser de peinture à forte émissivité. Une étude de l'émissivité du caoutchouc naturel a toutefois montré que ce facteur varie peu et reste proche de 1. Il reste que pour les faibles variations de température observée, ces faibles variations d'émissivité peuvent entraîner des écarts importants dès que l'on veut passer à une analyse quantitative précise du bilan d'énergie.

En ce qui concerne les conséquences des résultats obtenus sur le travail de modélisation, il conviendrait de reprendre la modélisation proposée dans ce mémoire pour traduire l'inversion thermoélastique et de l'étendre, en envisageant des taux d'élongation plus importants. Le modèle utilise l'énergie libre caoutchoutique du modèle affine. D'autres approches existent qui ont été évoquées au chapitre 1. L'apparition des effets de cristallisation/fusion devrait aussi pouvoir être envisagée en utilisant l'écart énergétique à la réponse entropique pour estimer la cinétique de cristallisation *via* les quantités de chaleur latente mise en jeu.

Une dernière perspective à ce travail doit être encore mentionnée et qui concerne la fatigue des élastomères. Les essais cycliques envisagés ici restent très courts. L'analyse énergétique semble montrer qu'à haute fréquence, l'énergie des aires d'hystérésis est absorbée par le matériau pour modifier sa microstructure. Mais cette adaptation n'a certainement qu'un temps et, l'expérience le montre, les élastomères se dégradent peu à peu, s'endommagent et finissent par se rompre. Aussi, serait-il intéressant, avec les dispositifs mis en place, de tenter de détecter enfin les effets dissipatifs qui conduisent à la ruine de ces matériaux bien particuliers.

Bibliographie

Bibliographie

- (Adams, et al., 1988) G. W. Adams, R.J. Farris, Latent energy of deformation of bisphenol A polycarbonate, *J. Polym. Sc. - Part B: Polym Phys*, **2**: 26, pp. 433–445, (1988).
- (Aklonis *et al.*, 1983) J.J. Aklonis, W.J. Macknight, Introduction to polymer viscoelasticity, Wiley Intersciences (1983).
- (Anthony *et al.*, 1942) R.L. Anthony, R.H. Caston, E. Guth, Equations of state for naturals and synthetic rubber like materials: unaccelerated natural soft rubber, *J. phys. Chem.* **46**, p.826 (1942).
- (Ashby *et al.*, 1991) MF. Ashby, DRH. Jones, Matériaux 2. microstructure et mise en œuvre, DUNOD (1991)
- (Bergström *et al.*, 1998) J.S. Bergström, M.C. Boyce, Constitutive modelling of the large strain time dependent behaviour of elastomers, *J. Mech. Phys. Sol.* **46**, pp.931-954 (1998)
- (Biot, 1945) M.A. Biot, Mechanics of Incremental Deformations, John Wiley & Sons, Chapter VI, pp. 337–396, (1965).
- (Bocara, 1968) N. Bocara, Les principes de la thermodynamique classique (1968)
- (Bornert *et al.*, 2008) M. Bornert, F. Brémand, P. Doumalin, J.-C. Dupré, M. Fazzini, M. Grédiac, F. Hild, S. Mistou, J. Molimard, J.-J. Orteu, L. Robert, Y. Surrel, P. Vacher, B. Watrisse, Assessment of Digital Image Correlation Measurement Errors : Methodology and Results, *Experimental Mechanics*, (2008)
- (Bouchereau, 1997) M.N. Bouchereau. Formulation des elastomeres. Gsell, G. and Coupar A., APOLLOR, INPL, LRCPP, FIRTEC, (1997)
- (Boyce *et al.*, 1992) M.C. Boyce, E. Montagut, A.S. Argon, The Effects of Thermomechanical Coupling on the Cold Drawing Process of Glassy Polymers, *J. of Polymer Engineering and Science*, **32**, pp. 1073-1085, (1992).
- (Bueche, 1962) F. Bueche, Physical properties of polymers, Interscience (1962)
- (Callen, 1985) H.B. Callen, Thermodynamics and an introduction to thermostatics, *J. Wiley 2nd Ed.* (1985)
- (Chadwick *et al.*, 1984) P. Chadwick, C.F.M. Creasy, Modified entropic elasticity of rubberlike materials, *J. Mech. Phys. Sol.* **32**, pp.337-397 (1984)
- (Chagnon, 2003) Chagnon, G. Modélisation de l'effet Mullins dans les élastomères. Thèse de Doctorat, Université de Nantes, Ecole Centrale de Nantes (2003).
- (Chatain, 1990) M. Chatain, Comportements physique et thermomécanique des plastiques, *Techniques de l'Ingénieur*, (A3 110) (1990)

(Chrysochoos, 1995) A. Chrysochoos, Analyse du comportement thermomécanique des matériaux par thermographie infrarouge, *Photomécanique*, 95, pp 203-211, Ed. Eyrolles, (1995).

(Chrysochoos et al., 2000) A. Chrysochoos, J.-M. Muracciole, B. Wattrisse, Continuous damage and fracture, Benallal Ed. Elsevier, (2000).

(Chrysochoos *et al.*, 2003) A. Chrysochoos, C. Licht and R. Peyroux, A one-dimensional thermomechanical modeling of phase change front propagation in a SMA monocrystal, *Comptes Rendus Mécanique* Volume 331, Issue 1, pp. 25-32 (2003)

(Chrysochoos et al., 2008) A. Chrysochoos, B. Berthel, F. Latourte, S. Pagano, B. Wattrisse, A. Galtier, Local energy approach to fatigue of steel, *J. of strain anal. for Engngn Design*, 43, 6, pp. 411-421, (2008).

(Chrysochoos et al., 2009) A. Chrysochoos, B. Wattrisse, J.-M. Muracciole, Y. El Kaim, Fields of stored energy associated with localized necking of steel, *J. Mech. Mat. and Struct.*, 4, 2, pp 245-262, (2009).

(Chudnovsky *et al.*, 2002) A. Chudnovsky and S. Preston, Configurational mechanics of necking phenomena in engineering thermoplastics, *Mechanics Research Communications* 29, Issue 6, pp 465-475 (2002)

(Coirier, 2001) J. Coirier, *Mécanique des milieux continus*, Dunod, Paris, (2001).

(Crawford, et al., 1974) R.J. Crawford, P.P. Benham, A comparison of uniaxial and rotating bending fatigue tests on an acetal co-polymer, *J. Mat. Sc.*, 8, 9, pp. 297-1304, (1974).

(Dannenberg , 1975) E.M. Dannenberg. The effect of surface chemical interactions on the properties of filled-reinforced rubbers. *Rubber Chem. Technol.*, 48:Review, (1975).

(Dannenberg , 1982) E.M. Dannenberg. Filler choice in the rubber industry. *Rubber Chem. Technol.*, 55:860, (1982).

(Dorlot *et al.*, 1986) J. M. Dorlot, J. M. Bailon, et al., *Des matériaux*, Ecole Polytechnique de Montréal (1986)

(Edwards *et al.*, 1986) S.F. Edwards, T. Vilgis, The effect of entanglements in rubber elasticity, *Polymer*, *Polymer papers* 27, p.483 (1986)

(Ehrenstein *et al.*, 1999) G.W. Ehrenstein, F. Montagne, *Matériaux polymères*, Germes, Science publications (1999)

(Etienne, *et al.*, 2002) S. Etienne, L. David, *Introduction à la physique des polymères*, Dunod, Paris, (2002).

(Flory *et al.*, 1943) P.J. Flory, Jr. J. Rehner, Statistical mechanics of crosslinked polymer networks, *J. Chem. Phys.* 11, p.512, (1943)

- (Flory, 1953) P.J. Flory, Principles of Polymer Chemistry. Cornell University Press. ISBN 0-8014-0134-8, (1953).
- (Fried, 2002) E. Fried, An elementary molecular statistical basis for the Mooney and Rivlin-Saunders theories of rubber elasticity, *J. Mech. Phys. Sol.* **50**, pp.571-582 (2002)
- (Gaussorgues 1989) G. Gaussorgues, La thermographie infrarouge: principes, technologies, applications. Technique et Documentation - Lavoisier, Paris (1989).
- (Germain, 1973) P. Germain, Cours de mécanique des milieux continus, *Masson Paris* (1973)
- (Germain, 1974) P. Germain, cours de mécanique des milieux continus, Ecole Polytechnique Palaiseau (1974).
- (Germain *et al.*, 1983) P. Germain, Q.S Nguyen, P. Suquet, Continuum thermodynamics, *J.Appl.Mech.* **50**, pp. 101-1020, (1983).
- (Gent, 1996) A.N. Gent, A new constitutive relation for rubber, *Rubber Chemistry and technology* **69**, p.59 (1996)
- (Goodyear, 1855) C. Goodyear, Gum-Elastic and its varieties, with a detailed account of its applications and uses, and of the discovery of the vulcanization (1855)
- (Gough, 1805) J. Gough, *Proc. Lit. and Phil. Soc. Manchester*, 2nd ser. **1**, p.288 (1805)
- (Grédiac *et al.*, 2011) M. Grédiac, F. Hild, mesures de champs et identification en mécanique des solides, Hermès Science, Lavoisier, (2011).
- (Guth *et al.*, 1934) E. Guth, H. Mark, *Monatsh. Chem.* **65**, p.93 (1934)
- (Halphen *et al.*, 1975) Halphen, B. and Q. S. Nguyen, Sur les matériaux standards généralisés. *J. de Méc.* **14-1**, pp.39-63 (1975)
- (Holzapfel *et al.*, 1996) G.A. Holzapfel, J.C. Simo, Entropy elasticity of isotropic rubber like solids at finite strains, *Comput. Methods Appl. Mech. Engrg* **132**, pp.17-44 (1996)
- (Honorat, 2006) V. Honorat, Analyse thermomécanique par mesure de champs des élastomères. Sciences et techniques du Languedoc. Montpellier, Université Montpellier 2 (2006)
- (Horgan *et al.*, 2003) C.O. Horgan, G. Saccomandi, Finite thermoelasticity with limiting chain extensibility, *J. Mech. Phys. Sol.* **51**, pp.1127-1146 (2003)
- (James *et al.*, 1943) H.M. James, E. Guth, Theory of the elastic properties of rubber, *J. Chem. Phys.* **11**, pp.455-481 (1943)
- (Jou, 1993) D. Jou, J. Casas-Vazquez, G. Lebon, Irreversible Thermodynamics, Springer-Verlag, Berlin, (1993).

(Joule, 1857) J.P. Joule, On some thermodynamic properties of solids, *Phil. Mag. 4th Ser.* **14**, p.227 (1857)

(Kausch, *et al.*, 2001) H.-H. Kausch, N. Heymans, C. J. Plummer, P. Decroly, Matériaux polymères : propriétés mécaniques et physiques : principes de mise en œuvre, Presses polytechniques et universitaires romandes Lausanne, (2001).

(Katz, 1925) J.R. Katz, *Naturwissenschaften* **13**, p.410 (1925)

(Kühn, 1934) W. Kühn, *Kolloidzshr* **68**, p.2 (1934)

(Kühn, 1936) W. Kühn, *Kolloidzshr* **76**, p.258 (1936)

(Koyama, 2001) E. Koyama, E. Steinbüchel, Polyisoprenoids, Weinheim, Eds. Biopolymers, **2** pp. 287-320, (2001).

(Lee, 1969) E.H. Lee, Elastic plastic deformation and finite strain, *J. Appl. Mech.* **36**, pp. 1-6 (1969)

(Lemaitre *et al.*, 1985) J. Lemaitre, J.L. Chaboche, Mécanique des matériaux solides, *Dunod* (1985)

(Lesieutre, *et al.*, 1996) G. A. Lesieutre, K. Govindswamy, Finite element modeling of frequency-dependent and temperature-dependent dynamic behavior of viscoelastic materials in simple shear, *Int. j. of sol. and struct.*, **9**, 33, pp. 419-432, (1996).

(Lion, 1996) A. Lion, A constitutive model for carbon black filled rubber: experimental investigations and mathematical representation. *Continuum Mech. Thermodyn.*, **8**, 153–169, (1996).

(Luch *et al.*, 1973) D. Luch, GSY Yeh, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.* **13**, 2117 (1973)

(Magill, 1995) J.H. Magill, Crystallization and morphology of rubber, *Rubber chemistry and technology* **68**, pp.507-539 (1995)

(Mandel, 1966) J. Mandel, Condition de stabilité et postulat de Drücker, *Rhéologie et Mécanique des Sols*, J. Kravtchenko, P.M. Sirieys, Ed. Springer Berlin (1966)

(Mandel, 1978) J. Mandel, propriétés mécaniques des matériaux, Eyrolles (1978)

(Mandelkern *et al.*, 1955) L. Mandelkern, D. E. Roberts, Thermodynamics of Crystallization in High Polymers. Natural Rubber, *Rubber Chem. Technol.* **28**, (1955).

(Mercier, *et al.*, 2002) J.P. Mercier, G. Zambelli, W. Kur, Introduction to materials science Elsevier Science, (2002).

(Meyer *et al.*, 1935) K. H. Meyer, G von Susick and E. Valko, Die elastischen Eigenschaften des Hochpolymeren und ihre kinetische Deutung, *Kolloid Z.* **59**, pp. 208-216 (1932)

- (Molinari, et al., 1996) A. Molinari, Y. Germain, Self heating and thermal failure of polymers sustaining a compressive cyclic loading, *Int. J. Solids Structures*, **23**: 33, (1995).
- (Mooney, 1940) M.J. Mooney, A theory of large elastic deformation, *J. Appl. Phys.* **11**, p.582 (1940)
- (Moreau, 2004) S. Moreau, Etude calorimétrique par thermographie infrarouge de la thermo-visco-élasticité de quatre polymères thermoplastiques, Sciences et techniques du Languedoc. Montpellier, Université Montpellier 2 (2004)
- (Mullins, 1948) L. Mullins, Effect of stretching on the properties of rubber, *Rubber Chem. Tech.* **21**, p.281-300 (1948)
- (Negahban 1, 2000) M. Negahban, Modeling the thermomechanical effects of crystallization in natural rubber: I. The theoretical structure, *Int. J. Sol. Struct.* **37**, pp.2777-2789 (2000)
- (Negahban 2, 2000) M. Negahban, Modeling the thermomechanical effects of crystallization in natural rubber: II. Elementary thermodynamic properties, *Int. J. Sol. Struct.* **37**, pp.2791-2809 (2000)
- (Negahban 3, 2000) M. Negahban, Modeling the thermomechanical effects of crystallization in natural rubber: III. Mechanical properties, *Int. J. Sol. Struct.* **37**, pp.2811-2824 (2000)
- (Nielsen, 1962) L.E. Nielsen, Mechanical properties of polymers, Rheinhold (1962)
- (Ogden, 1972) R.W. Ogden, *Proc. R. Soc. A326*, p.565 (1972)
- (Ogden, 1987) R.W. Ogden, Aspects of the phenomenological theory of rubber thermoelasticity, *Polymer* **28**, p.379 (1987)
- (Peyroux *et al.*, 1998) R. Peyroux, A. Chrysochoos, C. Licht and M. Löbel, Thermomechanical couplings and pseudoelasticity of shape memory alloys, *International Journal of Engineering Science*, Volume **36**, Issue 4, pp.489-509 (1998)
- (Qi *et al.*, 2004) H.J. Qi, M.C. Boyce, Constitutive model for stretch induced softening of the stress stretch behaviour of elastomeric materials, *J. Mech. Phys. Sol.* **52**, pp.2187-2205 (2004)
- (Rivlin, 1948) R.S. Rivlin, Large elastic deformations of isotropic materials, 4, further developments of the general theory, *Phil. Trans. Roy. Soc. Lond. Series A* **241**, p.379 (1948)
- (Rivlin *et al.*, 1951) R.S. Rivlin, D.W. Saunders, *Phil. Trans. R. Soc* **A243**, p.251 (1951)
- (Rivlin, 1958) R. S. Rivlin, Some topics in finite elasticity, *1st Symp. on Naval Struct. Mech.*, Stanford (1958)
- (Rougée, 1997), P. Rougée, Mécanique des grandes transformations, Springer Verlag, (1997).
- (Salençon, 2007) J. Salençon, Mécanique des milieux continus, tome I, II et III, éditions de l'école Polytechnique Palaiseau, (2007).

(Shimomura *et al.*, 1982) Y. Shimomura, JL White, Spruiell, *J. Appl. Polym. Sci.* **27**, p.3553 (1982)

(Sidoroff, 1974) F. Sidoroff, Un modèle viscoélastique non linéaire avec configuration intermédiaire, *J. de Mécanique* **13**, pp. 679-713 (1974)

(Sidoroff, 1982) F. Sidoroff, Cours sur les grandes déformations, G.R.E.C.O. Grandes déformations et endommagement, Rapport G.R.E.C.O. n° 51/1982 (1982)

(Soustelle, 1955) J. Soustelle, La vie quotidienne des Aztèques à la veille de la conquête espagnole, Hachette, (1955).

(Staudinger, 1925) H. Staudinger, *Helv. Chimica Acta* **8**, 41 (1925)

(Thomson, 1857) W. Thomson (Lord Kelvin), On the thermo-elastic and thermo-magnetic properties of matter, *Quart. J. Math* **1** (1857)

(Toki *et al.*, 2000) S. Toki, T. Fujimaki, M. Okuyama, Strain induced crystallization of natural rubber as detected real time by wide angle X-ray diffraction technique, *Polymer* **41**, pp.5423-5429 (2000)

(Trabelski *et al.*, 2003) S. Trabelsi, P.-A. Albouy, J. Rault, Crystallization and Melting Processes in Vulcanized Stretched Natural, *Macromolecules*, **36**, (2003).

(Treloar, 1973) L.R.G. Treloar, The elasticity and related properties of rubbers, *Rep. Prog. Phys.* **36**, 7, pp 755-826, (1973).

(Treloar, 1975) L.R.G. Treloar, The physics of rubber elasticity, 3rd edition, Clarendon press, Oxford, (1975)

(Verdu, 1995) J. Verdu, Introduction à la mécanique des polymères: Élasticité caoutchoutique, *Édité par C. G'sell et J.M. Haudin, INPL* (1995)

(Verron, 2003) Verron, E. Modélisation du comportement des structures et des matériaux élastomères, Mémoire d'habilitation à diriger des recherches. Université de Nantes, Ecole Centrale de Nantes, (2003).

(Wattrisse *et al.*, 2001) B. Wattrisse, A. Chrysochoos, et al., Kinematic manifestations of localization phenomena by image intercorrelation, *European J. of Mechanics* **20**: pp. 189-211 (2001)

(Wood *et al.*, 1944) L.A. Wood, L.R. Roth, Stress temperature relations in a pure gum vulcanizate of natural rubber, *J. appli. Phys.* **15**, p.781 (1944)

LISTE DES FIGURES

Chapitre 1

Fig.1 -1 : Pelote statique	1-2
Fig.1-2 : Evolution du module de relaxation, en fonction de la température pour du PVC	1-4
Fig.1-3 : Schématisation des différents mouvements coordonnés de chaînes mis en jeu dans l'état vitreux	1-5
Fig.1-4 : Chaînes non réticulées	1-6
Fig.1-5 : Chaînes réticulées	1-6
Fig.1-6 : Représentation schématique d'un réseau d'élastomère	1-7
Fig.1-7 : Courbe réponse type d'un élastomère	1-8
Fig.1-8 : Mise en évidence de l'hyperélasticité non linéaire, et des phénomènes hystérétiques	1-8
Fig.1-9 : Schématisation des effets du couplage sur un élastomère lors d'un chargement	1-9
Fig.1-10 : Schématisation du comportement thermoélastique d'un élastomère	1-10
Fig.1-11 : Schématisation de l'inversion thermoélastique pour un élastomère	1-10
Fig.1-12 : Evolution de la force, pour un allongement de 350%, en fonction de la température	1-11
Fig.1-13 : Force en fonction de la température, pour différents allongements	1-11
Fig.1-14 : Réponse d'un élastomère durant un chargement cyclique en traction	1-12
Fig.1-15 : Evolution du pic de diffraction au cours de la sollicitation mécanique, sur du caoutchouc naturel vulcanisé	1-15
Fig.1-16 : Représentation schématique du mode de déformation	1-17
Fig.1-17 : Paramétrage associé à la modélisation	1-19
Fig.1-18 : Mise en évidence de l'hypothèse 2	1-21
Fig.1-19 : Modélisation de l'inversion thermoélastique (Holzapfel et al., 1996)	1-24
Fig.1-20 : Observation au microscope du latex	1-26
Fig.1-21 : Taux de réticulation et propriétés mécaniques	1-27
Fig.1-22 : Composition du matériau étudié	1-28

Chapitre 2

Fig. 2-1 : Représentation schématique de la transformation d'un milieu continu	2-3
Fig. 2-2 : Représentation schématique d'un cycle charge/décharge ;	2-19

Chapitre 3

Fig. 3-1 : Machine électromécanique	3-2
Fig. 3-2 : Machine hydraulique MTS 810	3-2
Fig. 3-3 : Mors auto-serrant	3-3
Fig. 3-4 : Forme des marqueurs	3-4
Fig. 3-5 : Histogramme des écarts entre température imposée et températures mesurées	3-9
Fig. 3-6 : Evolution d'émissivité avec la température	3-10
Fig. 3-7 : Banc de thermographie	3-14
Fig. 3-8 : Evolution de la température lors d'un essai-de retour à l'équilibre	3-15
Fig. 3-9 : Dispositif d'acquisition d'images visibles et thermiques	3-16
Fig. 3-10 : Mire pour les caméras visible et infrarouge	3-17

Chapitre 4

Fig. 4 1 : Contrainte en fonction de la température à déformation fixée	4-12
Fig. 4 2 : Générateur de courant et « plans chauds »	4-13
Fig. 4 3 : Préchauffage de l'éprouvette	4-13
Fig. 4 4a : Chargement mécanique : poids suspendu	4-14
Fig. 4 4b : Chargement thermique : retour à l'équilibre thermique	4-14
Fig. 4 5a : Marqueurs placés sur la face de l'échantillon regardant la caméra CCD	4-14
Fig. 4 5b : Vue d'ensemble du dispositif. Eprouvette de référence et bain d'huile	4-14
Fig. 4 6 : Fluage sous chargement thermique à contrainte fixée ; échantillon de section	4-14
Fig. 4 7 : Fluage sous chargement thermique à contrainte fixée ; échantillon de section	4-16

Fig. 4 8 : Réponse mécanique	4-17
Fig. 4 9 : Lissage, par une branche d'exponentielle, d'un retour à l'équilibre thermique.	4-17
Fig. 4 10 : Bilan d'énergie : énergie de déformation et chaleur mise en jeu	4- 19
Fig. 4 11 : Fluage sous chargement thermique à contrainte fixée	4- 20
Fig. 4 12a : Réponses mécaniques	4- 21
Fig. 4 12b : Réponses thermiques	4- 21
Fig. 4 13 : Caractéristiques des chargements retenus	4- 22
Fig. 4 14a : Evolution de la force pour les 1 élongations	4- 23
Fig. 4 14b : Réponses force élongation	4- 23
Fig. 4 14c: Evolution de la variation de température	4- 23
Fig. 4 15 : Exemple de boucles d'hystérésis	4- 24
Fig. 4 16 : Bilan de puissance : mécanique et calorifique (λ_{moy}) ₁ ≈ 2	4- 25
Fig. 4 17a : Bilan de puissance : mécanique et calorifique (λ_{moy}) ₂ ≈ 3.1	4- 26
Fig. 4 17b : Bilan de puissance :mécanique et calorifique (λ_{moy}) ₃ ≈ 4.2	4- 26
Fig. 4 18a : Evolution de la force pour les 3 élongations	4- 28
Fig. 4 18b : Réponses force élongation	4- 28
Fig. 4 18c : Evolution de la variation de température	4- 28
Fig. 4 19 : Comparaison de la réponse thermique de 2 éprouvettes sollicitées dans les mêmes conditions de chargement, une éprouvette étant vierge, l'autre ayant déjà sub-de pré chargement	4- 29
Fig. 4 20a : Bilan de puissance : mécanique et calorifique (λ_{moy}) ₁ ≈ 2	4- 29
Fig. 4 20b : Bilan de puissance :mécanique et calorifique (λ_{moy}) ₃ ≈ 4.2	4- 29
Fig. 4 21 : Evolution de l'effort pour les deux n4-eaux de pré allongements(λ_{moy}) ₁ ≈ 3.1, (λ_{moy}) ₂ ≈	
 4.2, N = 40 cycles	4- 31
 Fig. 4-22 : Réponses force-dilatation : (λ_{moy}) ₁ = 3.1, (λ_{moy}) ₂ = 4.2, N = 40 cycles	4- 31
 Fig. 4 23 : Variations de température (λ_{moy}) ₁ = 3.1, (λ_{moy}) ₂ = 4.2, N = 40 cycles	4-32
Fig. 4 24 : : Bilan de puissance (λ_{moy}) ₁ = 3.1, N = 40 cycles	4- 33
Fig. 4 25 : Bilan de puissance (λ_{moy}) ₂ = 4.2, N = 40 cycles	4- 33
Fig. 4 26a : Reconstruction du signal déformation sur une période et lissage par moindres carrés.	4-35
Fig. 4 26b : Reconstruction du signal force sur une période et lissage par moindres carrés.	4- 35
Fig. 4 27a : Reconstruction de la boucle d'hystérésis à partir des forces et déformations lissées.	4- 38
Fig. 4 27b : Evolution de la variation de température moyenne et de la force	4- 39
Fig. 4 28a : Reconstruction du signal déformation sur une période et lissage par moindres carrés.	4- 41
Fig. 4 28b : Reconstruction du signal force sur une période et lissage par moindres carrés.	4- 41
Fig. 4 28c : Reconstruction de la boucle d'hystérésis à partir des forces et déformations lissées.	4- 41
Fig. 4 28d : Evolution de la variation de température moyenne et de la force	4- 42
Fig. 4 29a : Reconstruction de la boucle d'hystérésis à partir des contraintes et déformations lissées	4- 43
Fig. 4 29b: Evolution de la variation de température moyenne et de la force	4--43

LISTE DES TABLEAUX.

CHAPITRE 1

Tab. 1.1 : Composition du matériau étudié. 1-29

CHAPITRE 4

Tab. 4-1 : Comparaison des bilans de puissance ($E_p=1$) 4-27

Tab. 4-2 : Comparaison des bilans de puissance ($E_p=3$) 4-30

Tab. 4-3 : Lissage de la boucle d'hystérésis et estimation de \overline{w}'_{def} : $f_L=10$ HZ, $\lambda_{moy}=5,27$
4-36

Tab. 4-4 : Lissage de la boucle d'hystérésis et estimation de \overline{w}'_{def} , $f_L=10$ HZ, $\lambda_{moy}=7,07$
4-39

Tab. 4-5 : Lissage de la boucle d'hystérésis et estimation de \overline{w}'_{def} , $f_L=60$ HZ, $\lambda_{moy}=5,27$
4-41

Tab. 4-6 : Lissage de la boucle d'hystérésis et estimation de \overline{w}'_{def} , $f_L=60$ HZ, $\lambda_{moy}=7,48$
4-44

Contribution à l'analyse expérimentale du comportement thermomécanique du caoutchouc naturel

Résumé : Une analyse du comportement thermomécanique du caoutchouc naturel est réalisée en combinant deux techniques d'imagerie quantitative. La corrélation d'images visibles sert à estimer les déformations puis l'énergie de déformation alors que des images infrarouges permettent d'estimer, via l'équation de diffusion, les quantités de chaleur mise en jeu. La construction de bilans d'énergie montre alors l'importance relative des mécanismes dissipatifs et de couplage thermomécanique. A basse fréquence pour de faibles déformations, les résultats permettent de retrouver le fameux effet d'inversion thermoélastique. A déformation plus importante, les résultats montrent une compétition sur le plan énergétique entre élasticité entropique et mécanismes de cristallisation/fusion sous contrainte. Aucun effet dissipatif significatif n'est détecté à basse comme en haute fréquence alors que dans chaque cas, sur le plan mécanique, une aire d'hystérésis caractérise la réponse cyclique du matériau.

Mots clés : **Comportement thermomécanique, thermographie infrarouge, corrélation d'images numériques, dissipation et couplages thermomécaniques, élasticité entropique/caoutchoutique, bilan d'énergie**

Contribution to the experimental analysis of the thermomechanical behavior of natural rubber

Summary: An analysis of the thermomechanical behavior of the natural rubber is carried out by combining two quantitative imaging techniques. The digital image correlation of visible images is used to estimate the strain and then the deformation energy whereas infrared images make it possible to estimate, via the heat equation, the amounts of heat involved in the material transformation. The construction of energy balance enables us to determine the relative importance of the dissipative and thermomechanical coupling mechanisms. For low frequency and low extension ratio, the results show the famous thermoelastic inversion effect. From an energy standpoint, a competition between entropic elasticity and stress-induced crystallization/fusion mechanisms is observed for more significant extension ratios. No significant dissipative effect can be detected at low or high loading frequency whereas in each case, a stress-strain hysteresis characterizes the cyclic response of the material.

Key words: **Thermomechanical behavior , infrared thermography , digital image correlation, dissipation and thermomechanical couplings , entropic/rubber elasticity, energy balance**

DISCIPLINE : Mécanique

Laboratoire de Mécanique et Génie Civil, UMR 5508,
Université Montpellier II, Place Eugène Bataillon, cc 048,
34095 MONTPELLIER Cedex 5